ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

122. BAND, 3./4. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1926

Ausgegeben am [illegible] August 1926

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 4 Goldmark pro Druckbogen.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die [illegible] Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden. Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen [illegible] beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größern Herstellungszeit [illegible] später erscheinen. Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, [illegible] sind portofrei an die Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, Markgrafenstr. 4—6 zu senden. Die Titel der eingegangenen Werke werden veröffentlicht. Nähere Besprechung behält sich die Redaktion vor.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin-[illegible], Tristanstr. 22.

Die Kurven der Ionengrössen, der Atomvolumina, der Atomgrössen und die empirischen Tatsachen.

10. Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.

Von

H. G. Grimm.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 3. 26.)

Inhalt.

Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit wird das in der kürzlich gemeinsam mit H. Wolff[1]) veröffentlichten 9. Mitt. enthaltene Material über Ionengrössen benutzt, um den Nachweis zu führen, dass der Gang zahlreicher physikalischer Eigenschaften von Verbindungen und Elementen massgebend durch den Gang der Ionengrössen beeinflusst wird. Da dieser Gang durch die Kurven der Ionengrössen festgelegt ist, wird sodann versucht, die Lage der einzelnen Kurvenstücke (Fig. 2) mit Hilfe des Atommodells verständlich zu machen. Es wird sich unter anderem ergeben, dass sich die Hauptzüge der Bohrschen Theorie des periodischen Systems deutlich im Gang der Ionengrössen und der empirischen Tatsachen widerspiegeln und dass eine Reihe von empirischen Einzelfeststellungen über den Gang physikalischer Eigen-

[1]) H. G. Grimm und H. Wolff, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 254 (1926); weiterhin zitiert als „9. Mitt.".

schaften untereinander verwandt sind und als Folgeerscheinungen des Ganges der Ionengrössen aufzufassen sind. Es handelt sich hierbei um die sogenannte „Rekurrenzerscheinung“ von P. Niggli[1]), um die „charakteristische Abstufung“, auf welche der Verfasser[2]) hinwies, um die Feststellung der besonderen Ähnlichkeit von *Zr*- und *Hf*-Verbindungen durch v. Hévésy[3]) und um die „Lanthanidenkontraktion“ von V. M. Goldschmidt[4]), Tatsachen, die von den genannten Autoren bereits mit einzelnen Zügen des Atombaues in Zusammenhang gebracht wurden und an die sofort angeknüpft wird.

Zum Schluss werden einige Feststellungen über die Bedeutung der Atomvolumkurve von L. Meyer gemacht und eine Orientierung über den Gang der Grössen isolierter Einzelatome versucht.

I. Die empirischen Tatsachen und der Gang der Ionengrössen.

1. Der Gang der Molekularvolumina in den Vertikalreihen des periodischen Systems.

In den für das Folgende in Betracht kommenden schon zitierten Arbeiten[5]) über den Gang der Molekularvolumina bzw. der Gitter-

---

1) P. Niggli, Zeitschr. f. Kristallographie **56**, 12, 167 (1921).

2) H. G. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921); weiterhin zitiert als 1. Mitt. Ergänzt in Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 403, 410 (1922).

3) G. v. Hévésy, Zeitschr. f. anorg. Chemie **147**, 217; **150**, 68 (1925).

4) V. M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth und G. Lunde, Det norske Vidensk. Akad. i Oslo, Skr. I, M.-N. Kl. 1925, Nr. 5 und 7.

5) Die Arbeit von W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 169 (1920), die in der Literatur über Kristallstrukturanalysen eine erhebliche Rolle spielt, kommt hier nicht in Betracht, weil die von Bragg angegebenen Zahlen über Atomdurchmesser nach eigener Angabe keine physikalische Bedeutung besitzen, sondern nur als Hilfe bei der Kristallanalyse dienen sollen. Bragg setzt bekanntlich den Atomabstand im Kristallgitter additiv aus den Radien zweier sich berührender Atomkugeln zusammen, eine Annahme, die nur in wenigen Fällen, z. B. bei den Alkalihalogeniden, angenähert zulässig ist. Bragg nimmt sodann bei der Ableitung seiner Durchmesser fast keine Rücksicht auf Ladung und Zahl der Aussenelektronen der Ionen, unterscheidet nicht genügend zwischen Metallatomen und Metallionen und lässt die grossen Einflüsse der Bindungsart (polar, nichtpolar, metallisch) unberücksichtigt. Es ist daher natürlich, dass eine Statistik über die Brauchbarkeit seiner Zahlen schlecht ausfällt (R. W. G. Wyckoff, The structure of crystals. New York **1924**, S. 400 ff.) und dass seine „Atomdurchmesser“ den Modellvorstellungen vollkommen zuwiderlaufen, ein Punkt, auf den er übrigens selbst hinweist: er findet z. B. $Na^+ > F^-$ und $F^- \simeq O^{--}$ usw. Die von Bragg mit Hilfe seiner Daten gezeichnete Kurve der Atomdurchmesser hat keine physikalisch durchsichtige Bedeutung; die Analogie zur Atomvolumkurve ist zufällig und ganz von der willkürlich gewählten Ableitung der Atomdurchmesser abhängig. Vgl. hierzu H. G. Grimm, Handb. d. Physik, Bd. XXII, Kap. 6 F. Berlin, J. Springer 1926.

abstände gleichgebauter Kristalle von P. Niggli, vom Verfasser, von G. v. Hévésy, V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern wurden folgende Feststellungen in bezug auf Verbindungen gemacht, deren variierte Atome bzw. Ionen der gleichen Gruppe des periodischen Systems angehören:

Satz 1. Die Gitterabstände r steigen mit der Kernladung Z in charakteristischer Weise, wenn die variierten Ionen die gleiche Zahl von Aussenelektronen (abgekürzt A. El.) haben und wenn zugleich die Quantenzahl n steigt, die der Periodenziffer gleich ist. Dieser Anstieg lässt sich für Ionen mit 8 A. El. in den meisten Gruppen nachweisen und durch die Ungleichung (1) ausdrücken:

$$r_{Ar} - r_{Ne} > r_X - r_{Kr} \sim r_{Em} - r_X > r_{Kr} - r_{Ar}, \qquad (1)$$

worin der Index das Edelgas angibt, dessen Konfiguration dem verglichenen Ion zukommt[1]. Die Stellung von r_{Em} ist nicht ganz sicher, bestimmt gilt jedoch $r_{Em} > r_X$.

Für Verbindungen mit Ionen mit 18 A. El. gilt wahrscheinlich

$$r_{Ag^+} - r_{Cu^+} > r_{Au^+} - r_{Ag^+}. \qquad (2)$$

Das experimentelle Material ist jedoch noch ganz unzureichend, um darüber zu entscheiden, ob Ag^+- bzw. Cd^{++}-Verbindungen kleinere oder grössere Ionenabstände haben als gleichgebaute Au^+- bzw. Hg^{++}-Verbindungen.

Beispiele für (1): Die Gitterabstände der Alkalihalogenide, der Erdalkalioxyde, Sulfide usw.

Beispiele für (2): Vgl. Tabelle 7 der 9. Mitt., S. 270. Ferner die von Dickinson[2] untersuchte Reihe $K_2\overset{II}{M}(CN)_4$, für die folgende Abstände des zweiwertigen Metalls vom Schwerpunkt der (CN)-Gruppe angegeben werden: $Zn = 2{\cdot}61$, $Cd = 2{\cdot}67$, $Hg = 2{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$ cm.

Satz 2. Der allgemeine Anstieg der Gitterabstände von Elementen und Verbindungen mit Z gemäss Satz 1 ist unterbrochen oder verlangsamt, wenn die verglichenen Elemente dicht vor und hinter den seltenen Erden stehen, d. h. wenn n konstant bleibt. v. Hévésy[3] zeigte diese Erscheinung zuerst in der Reihe der Oxyde von *Ti*, *Zr*, *Ce*, *Hf*, *Th*; V. M. Goldschmidt[4] belegte den Satz mit weiterem Material, namentlich über Elemente, und bezeichnete die Erscheinung als „Lanthanidenkontraktion“.

---

[1] H. G. Grimm, 1. Mitt., S. 367. Vgl. auch Chem. Kal. 1926, III, S. 43.

[2] R. G. Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 774 (1922).

[3] Loc. cit. Die Zahlen sind in der 9. Mitt. abgedruckt.

[4] Loc. cit.

Satz 3. Der Anstieg der Gitterabstände mit Z ist mehrfach unterbrochen, wenn man mit P. Niggli[1]) in der Reihenfolge der Z-Werte vergleicht, ohne Elemente der Haupt- und der Nebenreihen und ohne Ionen mit verschiedener A. El.-Zahl zu unterscheiden.

Beispiel:

NaCl-Gittertypus	Ionenabstand in 10^{-8} cm	Z = Kernladung des Kations	Zahl der A. E. des Kations
LiCl	2·57	3	2
NaCl	2·81	11	8
KCl	3·14	19	8
RbCl	3·27	35	8
AgCl	**2·77**	47	18

Niggli bezeichnete diese Tatsache als „Rekurrenzerscheinung".

Satz 4. Die Gitterabstände fallen im allgemeinen langsam mit Z, wenn die variierten Ionen der gleichen Periode angehören und wenn bei ihnen die Auffüllung einer Elektronenschale stattfindet. Man hat zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Die Auffüllung findet in der äusseren Schale statt, die Zahl der A. El. steigt mit Z.

Beispiel:

$\overset{II}{M}Rb_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	Molekularvolumen in ccm[2])
Mn	213·7
Fe	209·2
Co	207·3
Ni	204·9

b) Die Auffüllung findet im Inneren statt, die Zahl der A. El. bleibt konstant.

Beispiel: Die Gitterabstände der Sesquioxyde der seltenen Erden nach Goldschmidt (vgl. Tabelle 6 der 9. Mitt.).

Der Inhalt der vorstehenden Sätze ist in Tabelle 1 nochmals zusammengefasst und mit dem Bau der verglichenen Ionen in Beziehung gesetzt.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Tutton, Trans. Chem. Soc. **63**, 337 (1893); **69**, 457 (1898).

Tabelle 1.

Satz	Zahl der A. El.	n	Z	Aufbau	Gang der Ionenabstände
1	8 18	steigt	steigt	stabile Schalen	Anstieg gemäss (1) bzw. (2).
2	8	in der 5. Periode ist der Anstieg unterbrochen	„	„ „	in der 5. Periode ist der Anstieg unterbrochen.
3	2 8 18	in der 3., 4. und 5. Periode ist der Anstieg unterbrochen	„	„ „	in der 3., 4. und 5. Periode ist der Anstieg unterbrochen.
4a	8 bis 18	konstant	steigt schrittweise	die äussere Schale wird aufgefüllt	langsamer Abfall.
4b	8	„	steigt schrittweise	die N-Schale im Inneren wird aufgefüllt	langsamer Abfall.

2. Der Gang anderer physikalischer Eigenschaften von Elementen und Verbindungen.

a) Die variierten Ionen enthalten 8 Aussenelektronen.

Wir zeigen nun zunächst in Fig. 1a und 1b, dass der durch Satz 1 und durch Ungleichung (1) charakterisierte und schon früher (1. Mitt.) auf den Gang der Grössen homologer Ionen zurückgeführte, aber nicht ausreichend mit Material belegte Gang in allen Gruppen des periodischen Systems nicht nur den Gang der Gitterabstände r, sondern auch den Gang der anderen physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger deutlich beeinflusst.

Der Gang einer bestimmten Eigenschaft φ in homologen Reihen ist durch die Differenzwerte $\varphi_{Ar} - \varphi_{Ne} = \Delta_1$; $\varphi_{Kr} - \varphi_{Ar} = \Delta_2$; $\varphi_X - \varphi_{Kr} = \Delta_3$; $\varphi_{Em} - \varphi_X = \Delta_4$ und zwar durch ihre relative Grösse charakterisiert. In Fig. 1a und 1b sind die Zahlenwerte bestimmter Eigenschaften als Ordinate gegen die Periodenziffer bzw. die Quantenzahl n der äusseren Elektronen als Abszisse aufgetragen.

Die Ordinate ist natürlich für alle Eigenschaften verschieden; als Einheit wurde jedoch in jedem Fall die kleinste Differenz $\Delta_2 = \varphi_{Kr} - \varphi_{Ar}$ gewählt.

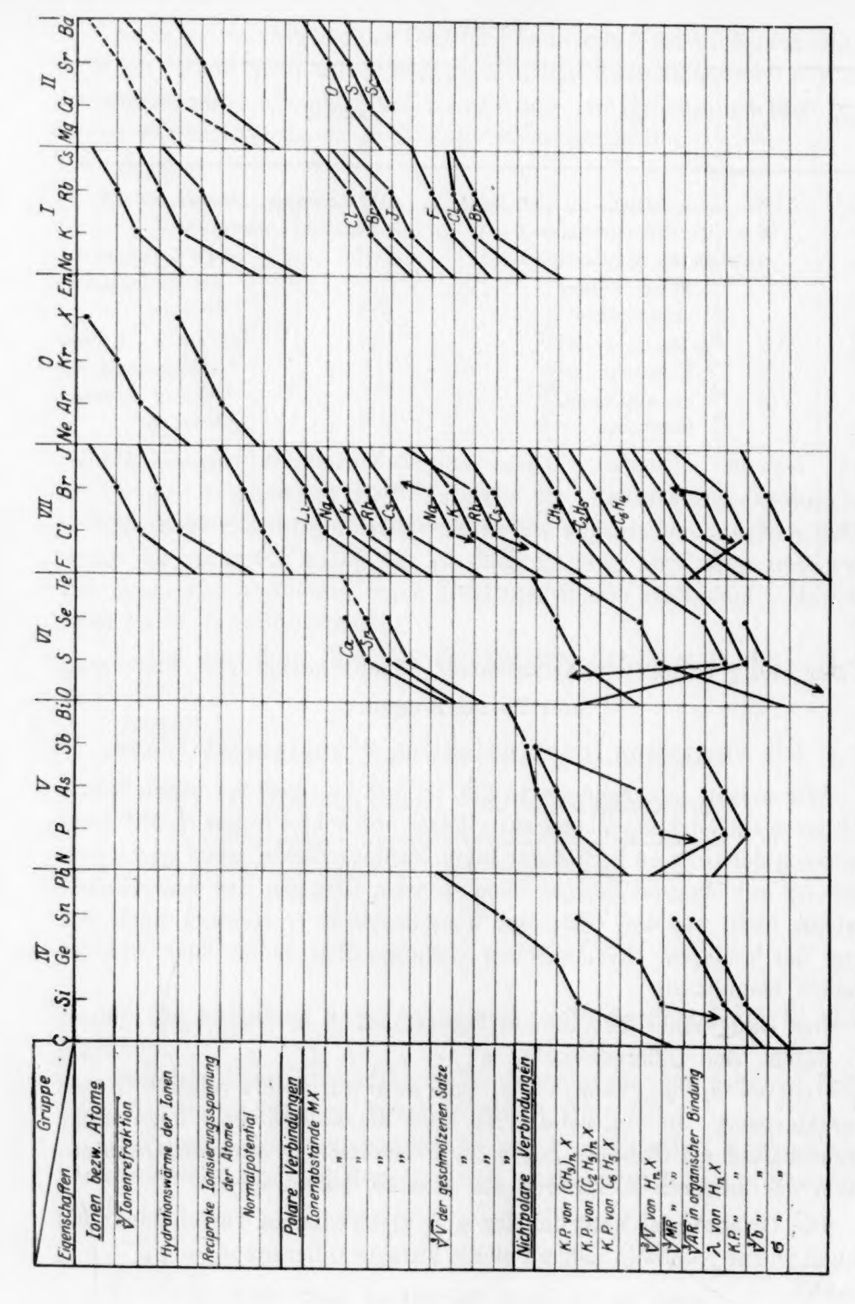


Fig. 1a. Die Abstufung der physikalischen Eigenschaften von Atomen, Ionen und Verbindungen.

So ist z. B. im Fall der Siedepunkte der Edelgase

Ne	$\varDelta_1$	*Ar*	$\varDelta_2$	*Kr*	$\varDelta_3$	*X*	$\varDelta_4$	*Em*
27	**60**	87	**34**	121	**43**	164	**47**	211

die Ordinateneinheit gleich 34°.

Die am linken Rand der Fig. 1a und 1b verzeichneten Eigenschaften sind in 4 Gruppen geteilt: 1. Eigenschaften, die den isolierten bzw. gelösten Ionen oder gasförmigen Atomen zukommen, 2. Eigenschaften von in polaren Substanzen gebundenen Ionen, 3. Eigenschaften von in nichtpolaren Substanzen gebundenen Atomen, 4. (Fig. 1b) Eigenschaften kondensierter Elemente. Die Beschriftung an der linken Seite wurde so vorgenommen, dass sie auf gleicher Höhe mit den überall parallelen Kurvenstücken für $\varDelta_2$ steht. Die aufgenommenen Eigenschaften stellen nur eine Auswahl dar[1]. Fig. 1a und 1b zeigen, dass im allgemeinen der Gang der Eigenschaften in allen Gruppen von ähnlichem Charakter ist und (1) entspricht. Ausserdem lässt sich erkennen, dass im allgemeinen die „charakteristische Abstufung" der physikalischen Eigenschaften in der Reihe der Gruppennummern IVb, Vb, VIb, 0, Ia, IIa, IIIa zunehmend weniger ausgeprägt ist, d. h. dass die Differenzenquotienten abnehmen (vgl. auch Tabelle 8 der 9. Mitt.).

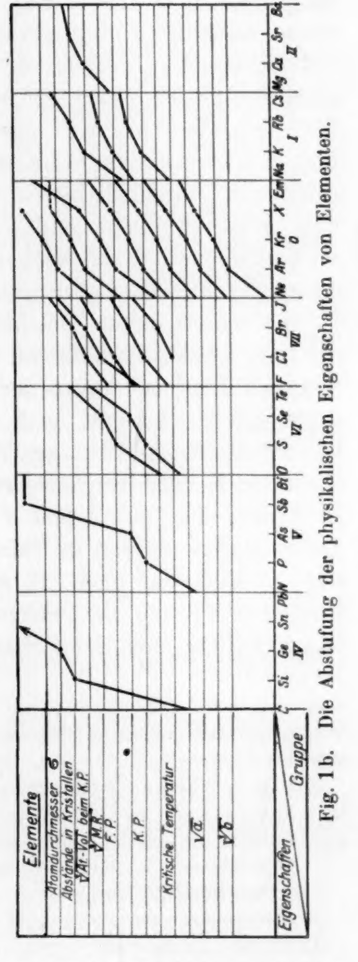


Fig. 1b. Die Abstufung der physikalischen Eigenschaften von Elementen.

Fig. 1a. Die Abstufung der physikalischen Eigenschaften von Atomen, Ionen und Verbindungen.

Merkwürdigerweise zeigt sich ein (1) entsprechender Gang nicht nur bei isolierten Ionen und bei den aus Ionen aufgebauten polaren Verbindungen, sondern auch bei mehreren Eigenschaften von Elementen, bei Metallen wie bei Nichtmetallen. Selbst bei nichtpolar gebauten,

[1] Die zur Zeichnung der Fig. 1 benutzten Daten sind hauptsächlich den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel sowie dem Chemikerkalender 1926 ent-

auch organischen Verbindungen, lässt sich der Gang der Ionengrössen, der offenbar dem Gang der Grössen nichtpolar gebundener Atome ähnlich sein muss, nachweisen, so z. B. am Gang der Siedepunkte der Alkylverbindungen, der „Bindungsrefraktionen" (vgl. S. 185) organischer Verbindungen usw. Die von v. Wartenberg und Mitarbeitern[1]) gemessenen Schmelz- und Siedepunkte der Alkalihalogenide sind in die Fig. 1a nicht aufgenommen worden. Vergleicht man die Halogenide desselben Metalls, so zeigen sie sämtlich die (1) entsprechende Abstufung, vergleicht man dagegen die Alkalisalze desselben Halogens, so treten auffällige Unregelmässigkeiten auf, die K. Fajans[2]) durch Berücksichtigung der Deformation der Elektronenhüllen qualitativ verständlich machen konnte. Abweichungen von (1) treten auch bei den flüchtigen Hydriden auf, deren Eigenschaften kürzlich von F. Paneth und E. Rabinowitsch[3]) ausführlich im Zusammenhang mit dem periodischen System diskutiert wurden. Die Anomalien bestehen darin, dass die Siedepunkte und Verdampfungswärmen von HF, H_2O, H_3N im Vergleich mit den Hydriden höherer Perioden viel zu hoch erscheinen (siehe Fig. 1a). Diese Unregelmässigkeiten werden bekanntlich auf die Dipolmomente dieser Moleküle zurückgeführt, die offenbar den Gang der Ionen- bzw. Atomgrössen völlig verdecken[4]). Vergleicht man jedoch Eigenschaften, bei denen der asymmetrische Bau der Moleküle keine Rolle spielt[5]), so tritt auch wieder die normale Abstufung ein, z. B. bei der Molekularrefraktion M. R., der van der Waalsschen Volumkorrektur b, dem Durchmesser σ, der sich aus der Zähigkeit der Gase berechnet, und der Arbeit J zur Erzeugung von Ionen. Die vorhandenen Zahlen wurden in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie zeigen nicht nur die Abstufung nach (1), sondern stützen auch die Auffassung der flüchtigen Hydride als „edelgasähnliche" Pseudoatome. Der Gang der Eigenschaften entspricht nämlich sowohl in den Horizontal- wie in

---

nommen, sofern nicht im Text auf bestimmte Arbeiten hingewiesen wird. Auf eine Wiedergabe des grossen Zahlenmaterials wurde aus Gründen der Raumersparnis verzichtet.

1) H. v. Wartenberg mit Ph. Albrecht, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 162 (1921); H. v. Wartenberg mit H. Schulz, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 568 (1921); siehe auch O. Ruff, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 356 (1924).

2) Naturwiss. **11**, 165 (1923); Zeitschr. f. Kristallographie **61**, 18 (1925).

3) Ber. **58**, 1138 (1925).

4) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97, (1912); siehe auch P. Debye im Handb. d. Radiol. IV., Leipzig 1925, und K. F. Herzfeld im Handb. d. Physik, Bd. XXII, Kap. 5, S. 304. Berlin 1926.

5) H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 476 (1925).

Tabelle 2[1]).

Periode	Eigenschaft	Gruppe				
		0	7	6	5	4
2		*Ne*	*HF*	H_2O	H_3N	H_4C
	$\sqrt[3]{M.R.}$	1.00	1.24	1.57	1.776	1.87
	$10\sqrt[3]{b}$	0.914		1.108	1.183	1.241
	$10^8\sigma$	2.34	2.34	2.6	2.83	3.14
	J	21.5		13.2	11.1	9.5
3		*Ar*	*HCl*	SH_2	PH_3	SiH_4
	$\sqrt[3]{M.R.}$	1.61	1.88	∼ 9.5	∼ 11.5	
	$10\sqrt[3]{b}$	1.130	1.222	1.242	1.322	1.372
	$10^8\sigma$	2.86	2.86	3.14	3.41	
	J	15.4	13.7		10.4; 9.3	
4		*Kr*	*HBr*	H_2Se	H_3As	H_4Ge
	$\sqrt[3]{M.R.}$	1.853	2.09			
	$10\sqrt[3]{b}$	1.211	1.257	1.275		
	$10^8\sigma$	3.18	3.16			
	J	13.3	13.3			
5		*X*	*HJ*	H_2Te	H_3Sb	H_4Sn
	$\sqrt[3]{M.R.}$	2.185	2.40			
	$10\sqrt[3]{b}$	1.317				
	$10^8\sigma$	3.50	3.50			
	J	11.5	12.7			

den Vertikalreihen durchweg dem Gang der Grössen der Pseudoatome, der sich aus Modellvorstellungen ergibt.

Statt der üblichen „Atomrefraktionen" sind in Fig. 1a die „Bindungsrefraktionen" von K. Fajans und C. A. Knorr[2]) aufgenommen worden, weil sie eine einfachere physikalische Bedeutung haben; sie unterscheiden sich von den Atomrefraktionen durch eine für jede Gruppe verschiedene

[1]) Die Werte für die Molekularrefraktion M. R., für den aus der Zähigkeit der Gase berechneten Durchmesser σ und für die van der Waalssche Volumkorrektur b sind dem Landolt-Börnstein usw. entnommen. Die Ionisierungsarbeiten J dem S. 187 zitierten Bericht von Compton und Mohler.

[2]) K. Fajans und C. A. Knorr, Ber. **59**, 249 (1926).

Konstante. Die Molekularvolumina der geschmolzenen Alkalihalogenide sind mit den von F. M. Jaeger[1]) gemessenen und auf den Schmelzpunkt extrapolierten Dichten berechnet. In mehreren Fällen, so bei den Hydratationswärmen der Ionen, den Schmelz- und Siedepunkten der Metalle, nimmt der Zahlenwert der betreffenden Eigenschaft mit wachsendem n ab, nicht zu. In diesen Fällen wurden die negativen Differenzen aufgetragen.

Dass die (1) entsprechende Abstufung der Gitterabstände gleichgebauter Kristalle für die kristallchemischen Verwandtschaftsverhältnisse, insbesondere den Grad der Mischbarkeit massgebend ist, wurde bereits früher dargetan[2]). Ebenso wurde die Bedeutung von (1) für den Gang der Bildungswärmen und für den Gang der fünf thermochemischen Fundamentalgrössen, in die man nach M. Born die Bildungswärme zerlegen kann, bereits festgestellt[3]).

Tabelle 3 zeigt, dass auch die Löslichkeitsverhältnisse in einigen Reihen zum Teil schwer löslicher Salze die (1) entsprechende Abstufung annähernd zeigen. Die Oxalate der Erdalkalien fallen insofern heraus, als sie ein Minimum der Löslichkeit zeigen.

Tabelle 3. Löslichkeit in Mol/Liter[4]).

	F	*Cl*	*Br*	*J*	
Ag	9·8	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}06 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-8}$	
	Mg	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Ra*
SO_4	2·16	$7{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$
C_2O_4	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-5}$	$33 \cdot 10^{-5}$	
	Na	*K*	*Rb*	*Cs*	
$MClO_4$	leichtlöslich	0·11	0·041	0·05	
M_2PtCl_6	„	$23 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-4}$	
$MAl(SO_4)_2$	2·4	0·285	0·043	0·011	

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1 (1917).

[2]) H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922), 2. Mitt.; **30**, 467 (1924), 7. Mitt.; Zeitschr. f. Kristallographie **57**, 574 (1923), 6. Mitt.

[3]) H. G. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 113, 141, 504 (1922), 4. und 5. Mitt.

[4]) Die Daten entstammen dem Landolt-Börnstein. Sie beziehen sich durchweg auf Zimmertemperatur.

Der Einfluss der seltenen Erden auf den Gang der Eigenschaften homologer Elemente. Das von v. Hévésy und V. M. Goldschmidt (loc. cit.) aufgeführte Zahlenmaterial über den Einfluss des Auftretens der seltenen Erden auf den Gang von Gitterabständen lässt sich ergänzen durch die in Tabelle 4 zusammengestellten Daten über die Ionisierungsarbeit J der Elemente, deren sonst allgemeiner Abfall mit wachsendem Z hinter den seltenen Erden vielfach durch Anstieg unterbrochen ist, worauf kürzlich auch M. v. Stackelberg aufmerksam machte[1]) (siehe auch den Gang der $\frac{1}{J}$-Werte in Fig. 10).

Tabelle 4. Ionisierungsarbeit J_1 zur Ablösung des ersten, J_2 zur Ablösung des zweiten Elektrons in Voltelektronen pro Mol[2]).

J_1	J_1	J_1	J_1	J_1	J_1	J_2
Cu 7·691	*Zn* 9·35	*Ga* 5·97	*Ge*	*Kr* 13·3[3])	*Sr* 5·67	10·98
Ag 7·542	*Cd* 8·95	*In* 5·76	*Sn*	*X* 11·5	*Ba* 5·19	9·96
Au 9·198	*Hg* 10·39	*Tl* 6·08	*Pb* 7·39	*Em*[4])	*Ra* (5·33)[5])	10·23

b) Die variierten Ionen haben 18 A. El.

Das empirische Material über den Gang der physikalischen Eigenschaften bei verbundenen und unverbundenen Elementen der Nebenreihen des periodischen Systems ist, wie schon erwähnt wurde, sehr spärlich und bedarf systematischer Ergänzungen; einige Daten sind in Tabelle 7 der 9. Mitt. enthalten, die Ionisierungsspannungen der Elemente stehen oben in Tabelle 4, die Atomabstände der Elemente in Tabelle 5. Soweit es sich erkennen lässt, gilt für die Volumverhältnisse der Elemente und Verbindungen sowie für die Refraktionsverhältnisse der letzteren Ungleichung (2). Bei den Ionisierungsspannungen wird nach Tabelle 4 $r_{Ag^+} - r_{Au^+}$ negativ.

---

[1]) M. v. Stackelberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 342 (1925); H. G. Grimm, Handb. d. Physik, Bd. XXII, S. 339. Berlin 1926.

[2]) Die Daten sind dem Bericht „Critical potentials" von K. T. Compton und F. L. Mohler, Bull. of the nation. research council, vol. 9, part. 1, no. 48, Sept. 1924, entnommen.

[3]) G. Hertz und R. K. Kloppers, Zeitschr. f. Physik **31**, 469 (1925).

[4]) Es ist zu erwarten, dass J_{Em} etwas grösser als J_X ist.

[5]) Geschätzt mit $\frac{J_1}{J_2}$ = const. Regel von E. Fuës, Ann. d. Physik **63**, 1 (1920).

Tabelle 5. Volumverhältnisse der Elemente der Nebenreihen[1]).

Atomabstand in 10^{-8} cm		$\sqrt[3]{\text{At. Vol.}}$	Atomabstand in 10^{-8} cm	
Cu 2·54	*Zn* 2·68	*Ga* 2·29	*Ge* 2·43	*As* 2·80
Ag 2·87	*Cd* 2·96	*In* 2·51	*Sn* 2·80	*Sb* 3·10
Au 2·88	*Hg* 3·06[2])	*Tl* 2·59	*Pb* 3·48[2])	*Bi* 3·28

3. Die Kurven der Ionengrössen.

a) Die Kurven.

Nach Besprechung des Ganges der physikalischen Eigenschaften in den Vertikalreihen des periodischen Systems soll nunmehr gezeigt werden, dass die wesentlichen Züge dieses Ganges durch die Kurven der Ionenradien festgelegt sind. Trägt man in Fig. 2 die in der 9. Mitt. (loc. cit.) zusammengestellten Ionengrössen gegen Z auf und verbindet die Radien der Ionen gleicher A. El.-Zahlen, so erhält man die Kurven der Ionengrössen, eine Schar von isolierten Kurvenstücken, die mit wachsendem Z hyperbelartig abfallen. Der Abfall dieser Kurvenstücke wird im allgemeinen um so flacher, je höher Z ist. Die Kurven der Fig. 2 sind gegenüber den in der 1. Mitt. gezeichneten Kurven erheblich vervollständigt worden. Die berechneten Werte sind durch Kreise, die mit (3) geschätzten durch Kreuze gekennzeichnet; nur auf das Atommodell gestützte Kurvenstücke sind gestrichelt. Die Kurvenstücke der Ionen vom Edelgastypus sind mit den in der Röntgenspektroskopie üblichen Niveaubezeichnungen L bis P versehen, die der Ionen vom Typus des Cu^+, Ag^+, Au^+ entsprechend mit M', N', O'. Die punktierten Kurvenstücke T_1, T_2, T_3 deuten den Gang der Grössen der Übergangsionen, d. h. der Ionen der Elemente der 1., 2. und 3. Triade und ihrer gleichgeladenen Vorgänger schematisch an. Die Ionen der seltenen Erden sind mit *S.E.*, die Ionen von Hf^{4+} und der Folgeelemente mit Hf^{4+} bezeichnet.

Die Lage der Kurven M', N' und besonders O' in bezug auf die der Kurven M bis P ist noch unsicher und vorläufig nicht an der Erfahrung zu prüfen. Die gegenseitige Lage der $M'N'O'$-Kurven steht dagegen im allgemeinen mit den empirischen Tatsachen in Einklang. Eine bisher unaufgeklärte Diskrepanz liegt jedoch bei den Ionen der seltenen Erden vor, deren Radien um mehrere Prozente tiefer liegen als man nach den Werten für Ce^{4+} und Hf^{4+} erwarten sollte, die sich aus

[1]) Die Zahlen sind den Tabellen von P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923, sowie dem Chemikerkalender 1926, III, S. 70, entnommen.

[2]) Die Kristallstruktur dieses Elementes ist von der seiner Homologen verschieden.

den Molekularvolumina der Dioxyde von *Ti*, *Zr*, *Ce*, *Hf*, *Th* berechnen lassen. In Fig. 2 erscheint nämlich $Ce^{4+} > Ce^{3+}$ und $Hf^{4+} > Cp^{3+}$, was nach den Modellvorstellungen unwahrscheinlich ist. Die Kurve *N'* muss zwischen *Ce* und *Cp* Unregelmässigkeiten zeigen, da hier die Auffüllung der 18-Schale zur 32-Schale stattfindet; entsprechende Diskontinuitäten zeigen bekanntlich nach Bohr und Coster[1]) die Frequenzen der Röntgenspektren. Ein experimenteller Beweis dafür, dass gleichgebaute Ionen ihre Grösse mit wachsender Kernladung verringern, liegt darin, dass

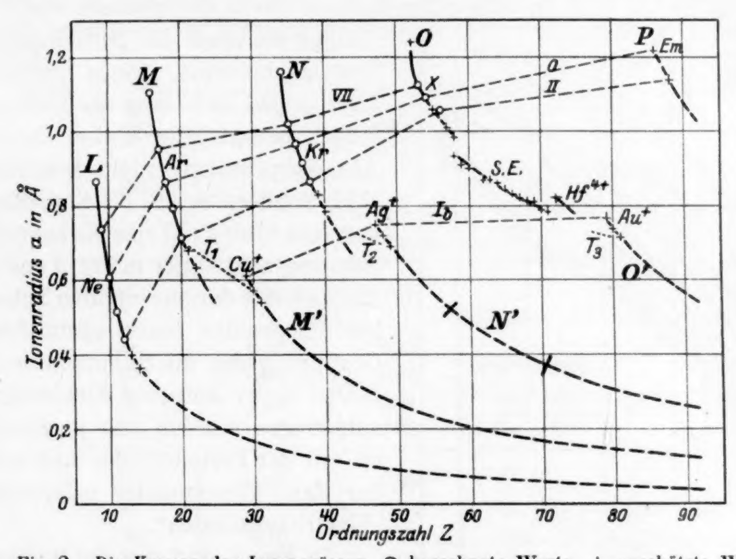


Fig. 2. Die Kurven der Ionengrössen, O berechnete Werte, + geschätzte Werte. Die Striche auf der *N'*-Kurve deuten Diskontinuitäten an.

mit wachsendem *Z* die aus röntgenspektroskopischen Daten berechenbaren Ablösearbeiten *J* zunehmen[1]). Trägt man daher die reziproken *J*-Werte gegen *Z* auf, so erhält man ebenfalls eine Schar abfallender Kurvenstücke, die an Hand von Fig. 10 weiter unten besprochen wird. Einen dem Abfall der Ionengrössen entsprechenden Gang zeigen auch die durch die Lorentz-Lorenzsche Gleichung definierten Ionenrefraktionen, die auf verschiedenen Wegen von I. Wasastierna[2]), K. Fajans und G. Joos[3]), M. Born und W. Heisenberg[4]) berechnet worden sind.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **12**, 342 (1923).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 193 (1922).
[3]) Zeitschr. f. Physik **23**, 1 (1924).
[4]) Zeitschr. f. Physik **23**, 388 (1924); W. Heisenberg, Zeitschr. f. Physik **26**, 196 (1924).

Trägt man die 3. Wurzeln der Ionenrefraktionen gegen Z auf, so erhält man ein ähnliches Bild wie Fig. 2.

b) Der Gang der Ionengrössen in den Vertikalreihen des periodischen Systems.

Um den Gang der Grössen gleichwertiger „homologer Ionen“ mit der gleichen Zahl von A. El. hervortreten zu lassen, sind in Fig. 2 die Edelgasatome sowie die Ionen der 7., 0., 2. und 1b. Gruppe durch die Kurvenzüge VII, 0, II, Ib verbunden worden, deren Bezeichnung auf die Gruppennummer des periodischen Systems hinweist. Diese Kurvenzüge zeigen den Gang der Radien, jedoch in verzerrter Weise, da die Abszissenabstände nicht konstant sind, sondern 8, 18, 32 Einheiten betragen. Um das Typische hervorzuheben, sind daher in Fig. 3 und 4 die Radien[1]) der aus stabilen Schalen aufgebauten Ionen sämtlicher Gruppen gegen die Hauptquantenzahlen n der äusseren Elektronen aufgetragen worden, die ja gleich ist mit der Periodenziffer und mit der Zahl übereinander gelagerter „Elektronenschalen“.

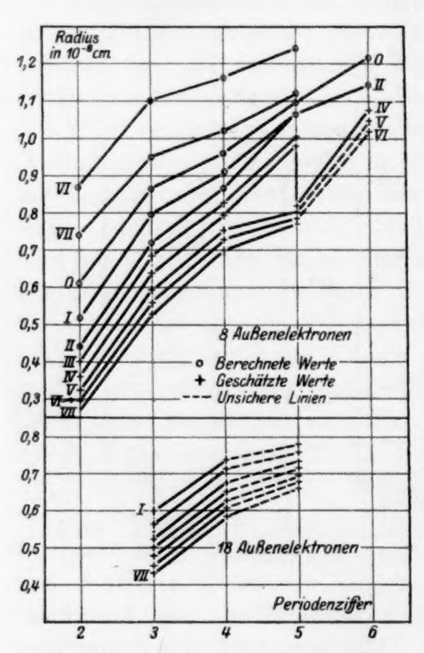


Fig. 3. Gang der Grössen von Ionen mit gleicher Zahl von Aussenelektronen.

In Fig. 3 sind nur die Radien gleichwertiger Ionen mit gleicher Aussenelektronenzahl durch Linienzüge verbunden worden.

Man sieht ohne weiteres, dass in der VI., VII., 0., I., II. Gruppe für Ionen mit 8 A. El. und verschiedenem n Ungleichung (1) gilt; man erkennt ferner, dass die Abstufung in der VI. Gruppe deutlicher ausgeprägt ist als in der II. Gruppe, ähnlich wie bei den empirischen Tatsachen der Fig. 1.

---

[1]) Die benutzten Zahlen sind der Tabelle 8 der 9. Mitt. entnommen. Die dort nicht aufgeführten Radien der positiven „Ionen“, besser der Atomrümpfe der Elemente der 5. bis 8. Gruppe, sind mit (3) (siehe unten) berechnet worden und zwar unter Verwendung der a'- und s'-Werte von S. 259 der 9. Mitt. Die so berechneten Radien unterscheiden sich nur wenig von den mit $a' = 1{\cdot}06$ und den mittleren s-Werten der Tabelle 1 der

In der 3. und 4. Gruppe tritt sodann der Einfluss der seltenen Erden[1]) dadurch auffällig[2]) hervor, dass in der 5. Periode (ein vereinzelter Fall im ganzen periodischen System) je zwei Ionen auftreten, die nicht nur aus stabilen Schalen aufgebaut sind und gleiche A. El.-Zahl, sondern auch gleiches n aufweisen, nämlich La^{3+} und Cp^{3+}, Ce^{4+} und Hf^{4+}; möglicherweise sind auch Pr^{5+} und Ta^{5+} zu berücksichtigen.

In der 3. und 4. Gruppe tritt daher zu (1) noch:

$$La^{3+} > Cp^{3+}; \quad Ce^{4+} > Hf^{4+} \; (Pr^{5+} > Ta^{5+}).$$

9. Mitt. berechneten. Zur Ergänzung der 9. Mitt. sind die berechneten Radien in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6. Ionengrössen in 10^{-8} cm. Schätzungen der Absolutwerte.

Ion	Aus (3): $a = \frac{a' n^2}{Z - s}$ berechnet mit		Ion	Aus (3) berechnet mit $a' = 1{\cdot}06$ s_{Mittel}
	a' und s'	$a' = 1{\cdot}06$ und s_{Mittel}		
Si^{IV}	0·36	0·39		
Ti	0·63₅		Ge	0·50
Zr	0·79	0·79	Sn	0·65
Ce	0·98	0·93		
Hf	0·82	0·83	Pb	0·72
Th	—	1·08		
P^{V}	0·32	0·35		
V	$0{\cdot}59_5$		As	0·48
Nb	0·76	0·75	Sb	0·63
Ta	0·80	0·80	Bi	0·70
Pa	—	1·05		
S^{VI}	0·30	0·33		
Cr	0·56		Se	0·45
Mo	0·73	0·72	Te	0·61
W	0·79	0·78	Po	0·68
U	—	1·02		
Cl^{VII}	0·27	0·30		
Mn	0·53		Br	0·43
Ma	0·70	0·69	J	0·59
Re	0·77	0·76	85	0·66

[1]) V. M. Goldschmidt, v. Hévsey, loc. cit.

[2]) Cp^{3+} ist nicht eingezeichnet, da der bisher vorliegende Wert kleiner als der für Hf^{4+} ist, (während nach dem Modell $Cp^{3+} > Hf^{4+}$ sein muss) und weil die Aufnahme dieses zu kleinen Wertes die Figur unübersichtlich machen würde.

In den folgenden Gruppen V, VI usw. wirkt sich dieser Radienabfall dahin aus, dass hier z. B. gilt:

$$r_P < r_V < r_{Nb} \gtrsim r_{Ta} < r_{Pa}$$
$$r_S < r_{Cr} < r_{Mo} \gtrsim r_W < r_U.$$

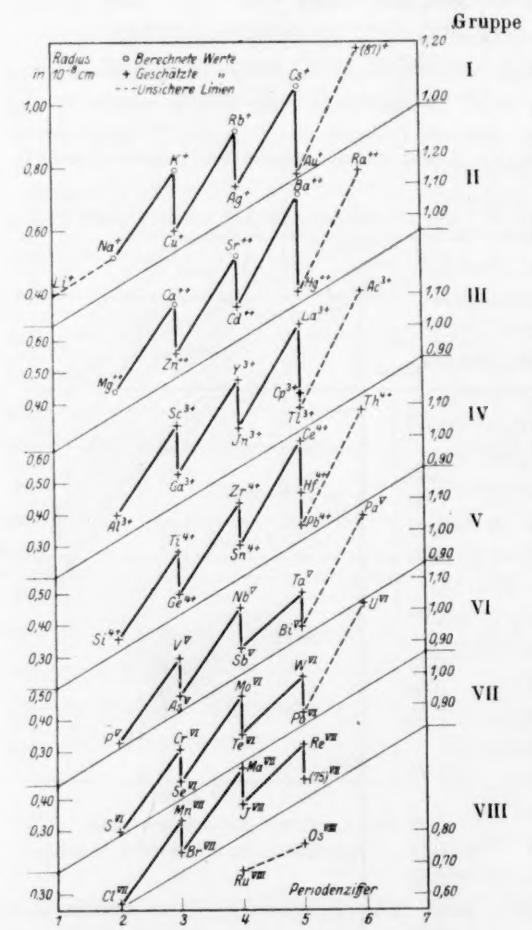


Fig. 4. Gang der Grössen von Ionen der gleichen Gruppe in der Reihenfolge der Kernladungen.

Im unteren Teil von Fig. 3 sieht man, dass die Radien der Ionen mit 18 A. El.-Ungleichung (2) folgen, doch bleibt unsicher, ob $Au^+ > Ag^+$ ist. Die Kurven, die Ag^+ und Au^+ ähnliche Ionen verbinden sind daher gestrichelt.

In Fig. 4 sind die Radien der gleichwertigen Ionen einer Gruppe in der Reihenfolge der Z-Werte ohne Beachtung der Zahl der Aussenelektronen durch Linien verbunden. Die Fig. 4 lässt dann folgendes erkennen.

In der I. bis VII. Gruppe wird allgemein der Anstieg der Ionengrössen mit Z dreimal unterbrochen. Diese Unterbrechung findet in der 3. und 4. Periode im Zusammenhang mit dem Auftreten der 1. und 2. Triade statt. In diesen Perioden gibt es je zwei stabile Ionen mit gleichem n, z. B. K^+ und Cu^+, Rb^+ und Ag^+. In der 5. Periode tritt zu dem Auftreten der 3. Triade noch der Einfluss der seltenen Erden hinzu; in dieser Periode ist die Zahl der nur aus stabilen Schalen aufgebauten Ionen in den verschiedenen Gruppen verschieden und zwar in der III. und IV. Gruppe je drei, nämlich La^{3+}, Cp^{3+}, Tl^{3+}, sowie Ce^{4+}, Hf^{4+}, Pb^{4+},

in den anderen Gruppen je zwei, z. B. Ba^{2+} und Hg^{2+}; Ta^{5+} und Bi^{5+} usw.

Die Grössen derjenigen Ionen mit gleichem n, bei denen die Auffüllung einer Elektronenschale stattfindet, liegen in Fig. 4 auf den senkrechten Geraden. So liegen z. B. die Ionengrössen von Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++} zwischen Ca^{++} und Zn^{++}, die der seltenen Erden zwischen La^{3+} und Cp^{3+}.

Die Fig. 2 bis 4 zeigen, das lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Hauptzüge des Ganges der Gitterabstände (I, 1, Satz 1 bis 4) und anderer physikalischer Eigenschaften (I, 2, Fig. 1) sich im Gang der Ionengrössen wiederfinden und offenbar auf ihn zurückzuführen sind. Fig. 4 zeigt ausserdem, dass sich die Hauptzüge der Bohrschen Theorie des periodischen Systems, die Schalenumordnungen in bestimmten Atomen, auch bei den Ionengrössen und zwar in jeder Gruppe des periodischen Systems in verschiedener Weise geltend machen. Die nächste Aufgabe ist daher die, den Gang der Ionenradien in homologen Reihen (Fig. 3 und 4) aus dem Atommodell heraus zu verstehen.

II. Die Kurven der Ionengrössen und das Bohrsche Atommodell.

In den eingangs zitierten Arbeiten, sowie in einer kürzlich erschienen von v. Stackelberg[1]) wurde der Gang der Ionengrössen bzw. Gitterabstände bereits mehr oder weniger deutlich mit dem Gang von n und Z in Zusammenhang zu setzen versucht. So wies Niggli darauf hin, dass die „Rekurrenzerscheinung" mit dem verschiedenartigen Anwachsen der Gesamtelektronenzahlen parallel geht; v. Hévésy zeigte, dass die grosse Ähnlichkeit von Zr- und Hf-Verbindungen dadurch bedingt ist, dass in der Reihe Zr^{4+}, Ce^{4+}, Hf^{4+} auf den Anstieg von Zr^{4+} zu Ce^{4+}, ein Grössenabfall von Ce^{4+} zu Hf^{4+} folgt und zwar, weil bei Ce und Hf n konstant ist, Z aber wächst. V. M. Goldschmidt brachte die „Lanthanidenkontraktion" ebenfalls mit dem besonders hohen Zuwachs von Z in Zusammenhang, der bei denjenigen homologen Elementen stattfindet, die vor und hinter den seltenen Erden stehen. v. Stackelberg wies schliesslich darauf hin, dass auch die „charakteristische Abstufung" der Radien mit dem Gang der Z-Werte und der Umbildung von Elektronenschalen in Zusammenhang stehe. Der Einfluss der gegenseitigen Abschirmung der Elektronen wurde bisher jedoch kaum berücksichtigt.

Da der Gang der Ionengrössen in den Vertikalreihen des periodischen Systems stets durch die relative Lage der Kurvenstücke der

[1]) M. v. Stackelberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 342 (1925).

Fig. 2 bestimmt ist, soll in diesem Abschnitt versucht werden, die Hauptzüge dieser Figur und zwar 1. den Abfall der einzelnen Kurvenstücke und die Verschiedenheit dieses Abfalles, 2. die relative Lage aller Kurvenstücke zueinander wenigstens qualitativ mit Hilfe des Bohrschen Atommodells zu verstehen. Zur Diskussion benutzen wir wie in der 9. Mitt.:

$$a = a' \frac{n^2}{Z - s}. \tag{3}$$

Da man a', wenigstens bei den Edelgaskonfigurationen, als konstant = 1·06 ansehen darf (S. 259 der 9. Mitt.), so wird weiterhin nur

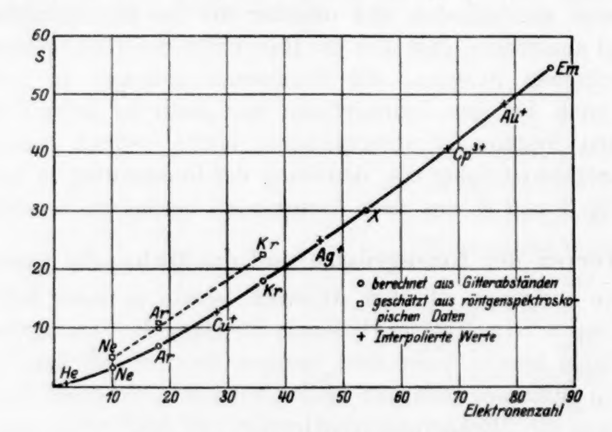


Fig. 5. Gang der Abschirmungszahlen.

mit den s_{Mittel}-Werten der Tabelle 1 der 9. Mitt. gerechnet, die in Fig. 5 gegen Z aufgetragen sind. Bei der Unsicherheit, die der Schätzung der s-Werte anhaftet, ist natürlich noch kein Gewicht darauf zu legen, dass die s-Werte der Edelgase einen so glatten Kurvenzug ergeben; man wird nur auf den allgemeinen Gang der s-Werte schliessen dürfen.

1. Der Abfall der Kurvenstücke.

Der Abfall der Grössen gleich gebauter Ionen mit wachsendem Z ist nach (3) ohne weiteres verständlich, da n, a' und s als konstant anzunehmen sind. Den verschieden steilen Abfall der Stücke L bis O besprechen wir an dem von Periode zu Periode verschiedenen Abfall vom Halogen- zum Alkaliion, den schon Fajans und Herzfeld[1]) mit der steigenden Elektronenzahl in Verbindung brachten:

[1]) K. Fajans und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik 2, 309 (1920).

$$\frac{a_F}{k_{Na}} = 1{\cdot}43; \quad \frac{a_{Cl}}{k_K} = 1{\cdot}20; \quad \frac{a_{Br}}{k_{Rb}} = 1{\cdot}12; \quad \frac{a_J}{k_{Cs}} \sim 1{\cdot}06.$$

Aus Formel (3) folgt nun für Ionen der gleichen Periode:

$$\frac{a_X}{k_M} = \frac{Z_M - s}{Z_X - s} = \frac{Z_M - s}{Z_M - 2 - s},$$

worin X ein Halogenion, M ein Alkaliion bedeutet. Da der Summand 2 bei wachsendem Z immer weniger ins Gewicht fällt, macht sich der relative Unterschied der „effektiven Kernladungen" $Z_{\text{eff.}} = Z - s$ von Anion und Kation immer weniger bemerkbar, das Verhältnis der Radien $\frac{a}{k}$ muss also sinken, wie es die Zahlen zeigen.

Der Abfall der Grössen der sogenannten „Übergangsionen" z. B. von Ti^{++} bis Cu^{++}, der nur teilweise durch einen entsprechenden Abfall der Molekularvolumina von Verbindungen belegt ist (I, 1, Satz 4), ist in Fig. 2 durch die punktierten Linien T_1 bis T_3 angedeutet. Dieser Abfall beruht darauf, dass in (3) $Z - s = Z - 0{\cdot}6\,E$ (worin E gleich der Gesamtelektronenzahl) zunimmt, denn Z wächst schrittweise um 1, s dagegen nur um etwa 0·6 Einheiten[1] (vgl. Fig. 5). Eine entsprechende Überlegung gilt für den Abfall der Radien der Ionen der seltenen Erden (I, Satz 4a), ferner für den Abfall von K^+ (Elektronenzahlen 2, 8, 8) zu Cu^+ (Elektronenzahlen 2, 8, 18), von Rb^+ (Elektronenzahlen 2, 8, 18, 8), zu Ag^+ (Elektronenzahlen 2, 8, 18, 18), von La^{3+} (Elektronenzahlen 2, 8, 18, 18, 8) über die seltenen Erden bis zu Cp^{3+} (Elektronenzahlen 2, 8, 18, 32, 8) und weiter bis zu Tl^{3+} (Elektronenzahlen 2, 8, 18, 32, 18) (I, 1, Satz 3).

2. Die relative Lage der Kurvenstücke.

Um zunächst die relative Lage der Kurven L bis P für Ionen vom Edelgastypus verständlich zu machen, betrachten wir den Gang der drei Faktoren die zufolge (3) die Radien bestimmen, den Gang von n^2, Z und s. n^2 und s steigen von Schale zu Schale sprungweise, während Z von Element zu Element um eine Einheit wächst. Vernachlässigt man nun zunächst s und trägt für eine Anzahl existierender Ionen nur die Funktion $\frac{n^2}{Z}$ gegen Z auf, dann erhält man den unteren Teil der Fig. 6. Die physikalische Bedeutung von $\frac{n^2}{Z}$ ist nach Formel (3) die, dass dadurch in Einheiten des Wasserstoffradius a_H (a_H ist hier gleich a') der Radius von wasserstoffähnlichen Ionen mit der Kernladung Z und mit einem Elektron auf einer n-quantigen Bahn angegeben

[1] Vgl. 9. Mitt. S. 260.

wird, z. B. der Radius von Na^{10+} [1]) dessen eines Elektron auf einer zweiquantigen Bahn umläuft. Fig. 6 zeigt bereits verwandte Züge mit den Kurven der Ionengrössen (Fig. 2), wenigstens was den verschiedenen Abfall der Kurvenstücke anlangt; die „charakteristische Abstufung" gemäss (1) dagegen (siehe Fig. 2 und 3) wird naturgemäss noch nicht wiedergegeben.

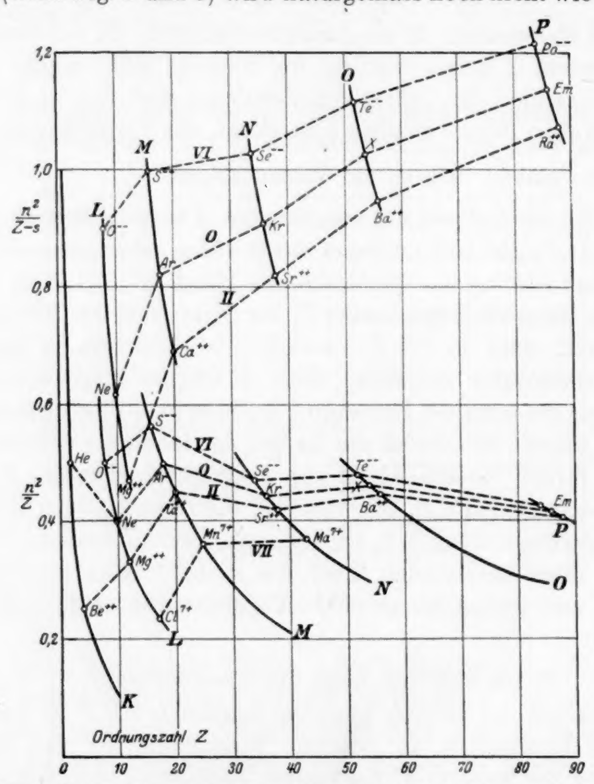


Fig. 6. Abhängigkeit der Ionengrösse von Quantenzahl, Kernladung und Abschirmungszahl.

Man erkennt zwar, dass jedesmal, wenn sich der Zuwachs von Z von einer Periode zur anderen ändert, z. B. bei $K^{18+} \rightarrow Rb^{36+}$ [1]) von 8 auf 18 steigt, sich auch der Gang der Radien ändert. Diese Änderung ist jedoch übertrieben gross und wird den Tatsachen nicht gerecht; so ist z. B. $\underset{n=3}{K^{18+}} > \underset{n=4}{Rb^{36+}}$ [1]), während $K^+ < Rb^+$. Fig. 6 zeigt somit, dass der Gang der n- und Z-Werte, der in den mehrfach zitierten Arbeiten zumeist allein berücksichtigt wurde, zum Verständnis nicht

[1]) In Fig. 6 sind die Ionen nur mit den gewöhnlich auftretenden Überschussladungen versehen.

ausreicht. Erst durch eine geeignete gegenseitige Verschiebung der Kurvenstücke, die man durch Berücksichtigung der s-Werte der Fig. 5 erreicht, gelangt man zum oberen Teil der Fig. 6, in dem die Funktion $\frac{n_2}{Z-s}$ gegen Z aufgetragen ist.

Ein Vergleich dieser Figur mit Fig. 2 zeigt, dass man durch Formel (3) den empirischen Verhältnissen befriedigend gerecht werden kann; etwas Neues beweist der ähnliche Kurvenverlauf in Fig. 2 und im oberen Teil von Fig. 6 jedoch noch nicht, da ja die benutzten s-Werte rückwärts aus den Ionenradien ermittelt wurden. Es ist aber bemerkenswert, dass man mit den in Tabelle 1 der 9. Mitt. und in Fig. 5 dieser Mitteilung enthaltenen Abschirmungskonstanten s_r, die aus röntgenspektroskopischen Daten gewonnen sind, ebenfalls Ionenradien berechnen kann, die wenigstens teilweise eine angenähert richtige Abstufung zeigen. Man sieht das in Fig. 7, in der die Funktion $\frac{n^2}{Z-s_r}$ für einige Ionen aufgezeichnet ist; die ausgezogenen Kurven sind mit $s_r = 9{\cdot}9$, die gestrichelten mit $s_r = 10{\cdot}8$ für Ar gezeichnet.

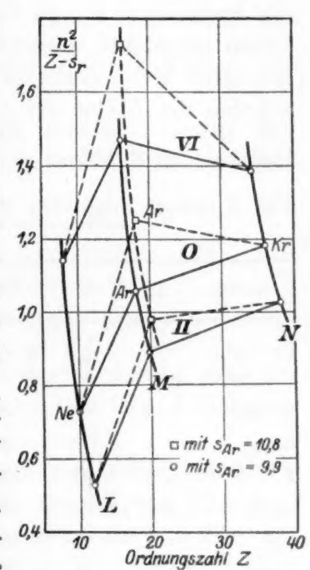


Fig. 7. Teilweise Wiedergabe des Ganges der Ionengrössen unter Benutzung röntgenspektroskopischer Daten.

Die relative Lage einiger anderer Kurvenstücke und zwar der M', N', O'-Kurven für die Ionen mit 18 A. El. und der für die Übergangsionen der 1. Triade T_1 der Fig. 2 ist ebenfalls durch (3) bestimmt. Sie ist aber unsicherer als die der Stücke L bis P, da sie mit s-Werten berechnet wurde, die durch Interpolation aus Fig. 5 gewonnen wurden, und da das empirische Material zur Prüfung, z. B. des Kurvenzuges Ib noch zu spärlich ist.

3. Diskussion des Ganges der Grössen gleichgeladener Ionen, derselben Gruppe des periodischen Systems.

a) Allgemeines über den Gang in der 2. bis 6. Periode.

Wir benutzen nunmehr (3), um den in Fig. 3 und 4 veranschaulichten Gang der Ionenradien und damit auch den Gang der physikalischen Eigenschaften der verglichenen Stoffe (Fig. 1) am Beispiel der Ionen der 1. und 3. Gruppe des periodischen Systems mehr im einzelnen zu verstehen.

Es erweist sich dabei als zweckmässig, sich den Übergang von einem Ion zum andern in mehrere Stufen zerlegt zu denken, bei denen die einzelnen Faktoren n, Z, s, möglichst nacheinander geändert werden. So kann man sich den Übergang von Na^+ zu K^+ so geleitet denken, dass man zunächst nur Z erhöht und K^{9+} betrachtet, dann erst mit Ansatz einer neuen Achterschale auch n^2 und s wachsen lässt. Um die Diskussion durchzuführen, wurden in den Tabellen 7 und 8 für die Ionen der 1. und 3. Gruppe die Werte von n, Z, s und andere Daten aufgeführt, ausserdem die entsprechenden Daten für bestimmte, bis jetzt nicht realisierbare Ionen wie K^{9+}, Cu^{11+} usw. In Fig. 8 wurden die Zahlen für die Ionen der 1. Gruppe (Tabelle 7) durch Auftragung der Funktion $\frac{n^2}{Z-s}$ gegen n veranschaulicht. Tabelle 7 und Fig. 8 lassen folgendes erkennen:

Tabelle 7.

Kation	Li^+	Na^+	K^+	Cu^+	Rb^+	Ag^+	Cs^+	Au^+	$(87)^+$
El. Vert.-Zahlen	2	2, 8	2, 8, 8	2, 8, 18	2, 8, 18, 8	2, 8, 18, 18	2, 8, 18, 18, 8	2, 8, 18, 32, 18	2, 8, 18, 32, 18, 8
A. El.	2	8	8	18	8	18	8	18	8
n_{max}	1	2	3	3	4	4	5	5	6
Z	3	11	19	29	37	47	55	79	87
s_{Mittel}	(0·3)[1]	3·0	7·0	13[1]	18·4	24[1]	29·7	45	54·6
$\frac{n^2}{Z-s}$	$\frac{1}{2·7}$	$\frac{4}{8}$	$\frac{9}{12}$	$\frac{9}{16}$	$\frac{16}{18·6}$	$\frac{16}{23}$	$\frac{25}{25·3}$	$\frac{25}{34}$	$\frac{36}{32·4}$
$=\frac{a}{a'}$	(0·37)	0·50	0·75	0·56	0·86	0·70	0·99	0·74	1·11

Kation	K^{9+}	Cu^{11+}	Rb^{9+}	Ag^{11+}	Cs^{9+}	$(27)^+$	$(45)^+$	$(27)^{9+}$	37^{11+}	Ag^{19+}
El. Vert.-Zahlen	2, 8	2, 8, 8	2, 8, 18	2,8,18, 8	2,8,18, 18	2,8,8, 8	2,8,18, 8,8	2, 8, 8	2,8,8, 8	2, 8, 18
A. El.	8	8	18	8	18	8	8	8	8	18
n_{max}	2	3	3	4	4	4	5	3	4	3
Z	19	29	37	47	55	27	45	27	37	47
s_{Mittel}	3·0	7·0	13[1]	18·4	24[1]	12[1]	23[1]	7·0	12[1]	13[1]
$\frac{n^2}{Z-s}$	$\frac{4}{16}$	$\frac{9}{22}$	$\frac{9}{24}$	$\frac{16}{28·6}$	$\frac{16}{31}$	$\frac{16}{15}$	$\frac{25}{22}$	$\frac{9}{20}$	$\frac{16}{25}$	$\frac{9}{34}$
$=\frac{a}{a'}$	0·25	0·41	0·38	0·56	0·52	1·07	1·14	0·45	0·64	0·26

[1]) Aus Fig. 5 interpoliert.

Satz a). Der Anstieg der Ionengrösse ist bei der Ausbildung einer neuen 8-Schale erheblich und von ähnlicher Grösse, einerlei, ob die darunter liegende Schale 8 oder 18 Elektronen enthält. Das zeigen z. B. die Δ-Werte der folgenden Reihe:

	Na^+	Δ	K^+	Cu^+	Δ	Rb^+	Ag^+	Δ	Cs^+
$\frac{n^2}{Z-s} =$	0·50	**0·25**	0·75	0·56	**0·30**	0·86	0·70	**0·29**	0·99

Der Zuwachs beruht darauf, dass n^2 stets rascher wächst als $Z-s$ (siehe Tabelle 7, 7. Horizontalreihe).

Satz b). Der Abfall der Grössen gleich geladener Ionen der gleichen Periode beträgt beim Übergang vom Ion mit 8 A. El. zu einem solchen mit 18 A. El. etwa 0·2 Å:

	K^+	Δ	Cu^+	Rb^+	Δ	Ag^+
$\frac{n^2}{Z-s} =$	0·75	**0·19**	0·56	0·86	**0·16**	0·70

Dieser Abfall beruht, wie schon erwähnt wurde, darauf, dass bei gleichem n die effektive Kernladung um etwa $10 - 0{\cdot}6 \cdot 10 = 4$ Einheiten zunimmt.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass nicht etwa gleichzeitig im Atominnern die Auffüllung einer Schale stattfindet, wie bei dem Übergang $Cs^+ \rightarrow Au^+$, der weiter unten bei dem Übergang $La^{3+} \rightarrow Tl^{3+}$ besprochen wird.

Satz c). Bei Ausbildung einer neuen 18-Schale erfolgt ein Anstieg der Ionengrösse, der erheblich kleiner ist als der bei Ausbildung einer 8-Schale. Der Anstieg hängt nicht erheblich davon ab, ob die 18-Schale aussen angesetzt wird, wie bei:

Cu^+	Δ	Ag^+
0·56	**0·14**	0·70,

oder ob sie im Innern eingebaut wird wie bei:

K^+	Δ	Rb^+	Δ	Cs^+
0·75	**0·11**	0·86	**0·13**	0·99.

Dieser Anstieg beruht darauf, dass n^2 wieder rascher als $Z-s$ wächst (vgl. Tabelle 7). Dass der Anstieg langsamer erfolgt als bei Ansatz einer 8-Schale, hängt damit zusammen, dass der Anwachs von $Z-s$ für 8 Elektronen etwa $8 - 0{\cdot}6 \cdot 8 \sim 3$, für 18 Elektronen dagegen etwa $18 - 18 \cdot 0{\cdot}6 \sim 7$ beträgt.

b) Die „charakteristische Abstufung"; die „Rekurrenzerscheinung".

Mit Hilfe der Sätze a bis c und mit Fig. 8 lassen sich nunmehr die empirischen Tatsachen, die vorläufig als „charakteristische Abstufung" [Abschn. I, 1, Satz 1, Formel (1) und (2)] und als „Rekurrenzerscheinung" (I, 1, Satz 3) bezeichnet wurden, genauer verstehen.

Bei der Umwandlung $Na^+ \rightarrow K^+$ findet Ansatz einer 8-Schale, Anstieg von n und Radienzunahme gemäss Satz a) S. 199 statt. Von K^+ zu Cu^+ sinkt der Radius gemäss Satz b) (S. 199), weil n konstant bleibt, $Z - s$ aber wächst. Dieser Abfall wird etwas überkompensiert

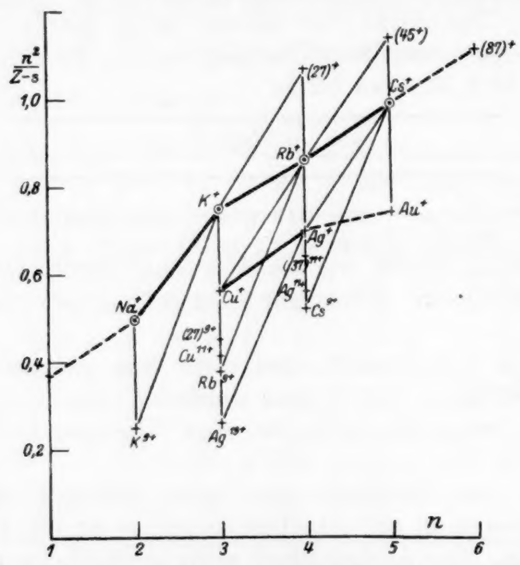


Fig. 8. Zerlegung des Ganges der Ionengrössen in der 1. Gruppe.

durch den Zuwachs, der bei dem Übergang $Cu^+ \rightarrow Rb^+$ nach Satz a) mit dem Ansatz einer 8-Schale verbunden ist. Der Anstieg von K^+ zu Rb^+ ist deshalb kleiner, als der von Na^+ zu K^+, weil zwischen K^+ und Cu^+ ein Grössenverlust stattgefunden hat.

Eingehender sind die Verhältnisse zu überblicken, wenn man sich den Gang der Ionengrössen von $Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Cu^+ \rightarrow Rb^+$ in folgende Stufen zerlegt denkt, die ebenfalls in Fig. 8 aufgenommen worden sind:

$$Na^+ \xrightarrow{Z} K^{9+} \xrightarrow{n,s} K^+ \xrightarrow{Z} Cu^{11+} \xrightarrow{s} Cu^+ \xrightarrow{Z} Rb^{9+} \xrightarrow{n,s} Rb^+.$$

(Die eingeschalteten Buchstaben geben an, welche der Grössen Z, n, s variiert werden.)

Man denkt sich also zunächst in einem Na^+-Ion die Kernladung von 11 auf 19 erhöht und erhält K^{9+}; dabei sinkt die Funktion $\frac{n^2}{Z-s}$ von $\frac{4}{8}$ auf $\frac{4}{16}$ (Tabelle 7), sodann führt man K^{9+} durch Ansatz einer neuen 8-Schale in K^+ über, wobei n und s wachsen und $\frac{n^2}{Z-s}$ von $\frac{4}{16}$ auf $\frac{9}{12}$ steigt. K^+ führt man sodann durch Erhöhung von Z in Cu^{11+} über, wobei $\frac{n^2}{Z-s}$ von $\frac{9}{12}$ auf $\frac{9}{22}$ sinkt, sodann Cu^{11+} durch Auffüllung der äusseren Elektronenschale in Cu^+, wobei sich nur s ändert und $\frac{n^2}{Z-s}$ von $\frac{9}{22}$ auf $\frac{9}{16}$ steigt. Abermals wird nur Z erhöht und aus Cu^+ Rb^{9+} erhalten, wobei $\frac{n^2}{Z-s}$ von $\frac{9}{16}$ auf $\frac{9}{24}$ sinkt und schliesslich aus Rb^{9+} durch Ansatz einer neuen 8-Schale unter Erhöhung von n und s Rb^+ hergestellt; bei diesem Übergang findet, wie bei dem Übergang $K^{9+} \rightarrow K^+$, ein ganz erheblicher Zuwachs von $\frac{n^2}{Z-s}$ statt und zwar von $\frac{9}{24} = 0{\cdot}38$ auf $\frac{16}{18{\cdot}6} = 0{\cdot}86$.

Den weiteren Übergang von Rb^+ zu Cs^+ kann man sich wieder in die Stufen $Rb^+ \rightarrow Ag^{11+} \rightarrow Ag^+ \rightarrow Cs^{9+} \rightarrow Cs^+$ zerlegt denken, für die die gleichen Überlegungen wie für den Übergang $K^+ \rightarrow Rb^+$ gelten.

Schliesslich kann man sich, einer qualitativen Überlegung von M. v. Stackelberg[1]) folgend, den Übergang von K^+ zu Rb^+ auch über das hypothetische Ion $(27)^+$ mit den Elektronenzahlen 2, 8, 8, 8 geleitet denken und wie folgt zerlegen:

$$K^+ \xrightarrow{Z} (27)^{9+} \xrightarrow{n,s} (27^+) \xrightarrow{Z} (37)^{11+} \xrightarrow{s} Rb^+.$$

Man sieht zunächst aus den Zahlen der Tabelle 7, dass das Ion $(27)^+$ den Anstieg $Na^+ \rightarrow K^+$ etwa linear fortsetzen würde. Da es jedoch infolge der bekannten Umordnung im M-Niveau nicht existenzfähig ist (es entspräche einem Co^+-Ion in entsprechend angeregtem Zustand) hat man sich das Ion $(27)^+ = (2, 8, 8, 8)^+$ umgewandelt zu denken in das Ion Rb^+ 2, 8, 18, 8. Bei dieser Umwandlung tritt dann Kontraktion ein, da der Einfluss der Erhöhung der Kernladung von 27 auf 37 nicht durch den Grössenzuwachs kompensiert wird, den das Ion $(37)^{11+} = 2, 8, 8, 8$ bei Auffüllung der 8-Schale des M-Niveaus zur 18-Schale erfährt. Den Übergang $Rb^+ \rightarrow Cs^+$ kann man sich entsprechend über das hypothetische Ion $(45)^+ = (2, 8, 18, 8, 8)^+$ geleitet denken, das ebenfalls in Fig. 8 aufgenommen wurde.

[1]) Loc. cit.

Den Grössenzuwachs von Cu^+ zu Ag^+ kann man sich zerlegt denken in die Vorgänge:

$$Cu^+ - Z \rightarrow Ag^{19+} - n, s \rightarrow Ag^+.$$

Die Erhöhung von Z um 18 Einheiten bewirkt Abfall von $\frac{n^2}{Z-s}$ von 0·56 auf 0·26, sodann erfolgt mit Ansatz der neuen 18-Schale über dem Ag^{19+}-Ion ein starker Anstieg auf 0·70, der von der gleichen Grössenordnung ist wie der bei dem Vorgang $K^{9+} \rightarrow K^+$.

Die auf verschiedene Weisen vorgenommenen Zerlegungen des Ganges der Ionengrössen in der 1. Gruppe lassen nun erkennen: α) wie der starke Grössenzuwachs von Na^+ zu K^+ und β) der geringere Zuwachs von K^+ zu Rb^+ zu Cs^+, d. h. wie die „charakteristische Abstufung“ gemäss (1), γ) wie der mittlere Zuwachs von Cu^+ zu Ag^+ gemäss (2) zustande kommt.

α) Der erhebliche Anstieg von Na^+ zu K^+ beruht darauf, dass der Radienabfall bei dem Vorgang $Na^+ + 8 \oplus = K^{9+}$ überkompensiert wird durch den Grössenzuwachs bei Ansatz einer neuen 8-Schale, also bei dem Vorgang $K^{9+} + 8 \ominus = K^+$ [1]; die Voraussetzung für den erheblichen Grössenanstieg bei Ansatz einer 8-Schale ist darin zu sehen, dass die nächst tiefere Schale, hier die Ne-Schale, intakt bleibt und keine Umwandlungen erfährt.

Entsprechendes gilt für die Übergänge $Rb^{9+} \rightarrow Rb^+$ und $Cs^{9+} \rightarrow Cs^+$, obwohl es sich hier um Aufbau einer 8-Schale über einer 18-Schale handelt.

Die Tatsache des erheblichen Grössenanstiegs von Na^+ zu K^+, allgemeiner vom Ne-ähnlichen zum Ar-ähnlichen Ion ist als Ursache der erheblichen Unterschiede der physikalischen und chemischen Eigenschaften (Fig. 1, Tabelle 2 und 3) ferner der geringen kristallchemischen Verwandtschaft[2] von O^{--} und S^{--}, F^- und Cl^-, Na^+ und K^+, Mg^{++} Ca^{++}; Al^{3+} und Sc^{3+}, Si^{4+} und Ti^{4+} usw. anzusehen.

β) Der geringe Grössenzuwachs bei dem Übergang von K^+ zu Rb^+ bzw. Rb^+ zu Cs^+ beruht darauf, dass der Vorgang des Ansatzes einer neuen 8-Schale nicht erfolgen kann, ohne dass die nächst tiefere 8-Schale — hier die Ar-(bzw. Kr) Schale — sich auffüllt zur 18-Schale des Cu^+-(bzw. Ag^+) Ions, und dass der mit der Schalenauffüllung verbundene Grössenabfall von K^+ über Cu^{11+} zu Cu^+ durch den Grössenzuwachs bei Ansatz der neuen 8-Schale (der dem von Na^+ zu K^+

---

[1] $\oplus$ bedeutet ein Proton, $\ominus$ ein Elektron.

[2] Vgl. 2. Mitt., Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922).

entspricht), bei dem Übergang $Cu^{+} \rightarrow Rb^{9+} \rightarrow Rb^{+}$ (bzw. $Ag^{+} \rightarrow Cs^{9+} \rightarrow Cs^{+}$) nur wenig übertroffen wird.

Der geringe Anstieg der Ionengrössen von K^{+} zu Rb^{+} zu Cs^{+}, allgemeiner vom *Ar*- zum *Kr*- zum *X*-ähnlichen Ion ist als Ursache der grösseren Ähnlichkeit der Eigenschaften entsprechender Verbindungen anzusehen (Fig. 1, Tabellen 2 und 3) u. a. auch der nahen kristallchemischen Verwandtschaft benachbarter Glieder der folgenden „isomorphen Reihen“: S^{--}, Se^{--}, Te^{--}; Cl^{-}, Br^{-}, J^{-}; K^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}; Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}; Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} usw.[1]).

γ) Der mittlere Grössenzuwachs von Cu^{+} zu Ag^{+} beruht darauf, dass der Radienanstieg bei Ansatz einer neuen 18-Schale den mit der Kernladungserhöhung verbundenen Abfall reichlich ausgleicht. Vielleicht ist die geringe kristallchemische Verwandtschaft von Cu^{+} zu Ag^{+} mit der von Na^{+} zu K^{+} in Parallele zu setzen.

c) Der Einfluss der seltenen Erden. „Die Lanthanidenkontraktion“.

Um den Übergang vom *X*-ähnlichen zum *Em*-ähnlichen Ion zu besprechen und den Einfluss der seltenen Erden auf den Gang der Ionengrössen näher zu erfassen, wenden wir uns nunmehr den Ionen der 3. Gruppe zu, weil bei diesen und denen der 4. Gruppe in der 6. Periode besondere Verhältnisse vorliegen (vgl. Fig. 3 und 4). Zur Veranschaulichung tragen wir $\frac{n^2}{Z-s}$ hier gegen Z (nicht gegen n) auf; dadurch wird zwar der schon diskutierte Radiengang von Ionen mit gleicher A. El.-Zahl verzerrt, man erreicht aber deutlicheren Überblick über die Verhältnisse der Ionen mit gleichem n, auf die es hier besonders ankommt. In Tabelle 8 sind die zur Diskussion erforderlichen Daten soweit möglich in derselben Reihenfolge aufgeführt, in der sie für das Verständnis der Fig. 9 gebraucht werden.

Für den Gang der Ionengrössen von (B^{3+}), Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} gemäss (1) und von Ga^{3+} zu In^{3+} gelten die gleichen Überlegungen, wie sie für einwertige Ionen angestellt wurden.

Vom In^{3+} bzw. La^{3+} ab macht sich sodann das Auftreten der seltenen Erden bemerkbar und kombiniert sich in seiner Einwirkung auf die Grössenverhältnisse mit dem Auftreten der Elemente der 3. Triade: Bei den seltenen Erden findet bekanntlich nach Bohr die Besetzung von 14 Bahnen des *N*-Niveaus, bei den Elementen der 3. Triade und ihren Vorgängern im periodischen System die Besetzung

[1]) 2. Mitt., loc. cit.

Tabelle 8.

Kation	B^{3+}	Al^{11+}	Al^{3+}	Sc^{11+}	Sc^{3+}	Ga^{13+}	Ga^{3+}	Y^{11+}	Y^{3+}
El. Vert.-Zahlen	2	2	2, 8	2, 8	2, 8, 8	2, 8, 8	2, 8, 18	2, 8, 18	2, 8, 18 8
A. El.	2	2	8	8	8	8	18	18	8
n_{max}	1	1	2	2	3	3	3	3	4
Z	5	13	13	21	21	31	31	39	39
s_{Mittel}	(0·3) [1]	(0·3) [1]	3	3	7	7	13 [1]	13 [1]	18·4
$\frac{n^2}{Z-s} = \frac{a}{a'}$	$\frac{1}{4.7}$ 0·21	$\frac{1}{12.7}$ 0·08	$\frac{4}{10}$ 0·40	$\frac{4}{18}$ 0·22	$\frac{9}{14}$ 0·64	$\frac{9}{24}$ 0·38	$\frac{9}{18}$ 0·50	$\frac{9}{26}$ 0·35	$\frac{16}{20.6}$ 0·78

Kation	In^{13+}	In^{3+}	La^{11+}	La^{3+}	$(71)^{17+}$	Cp^{11+}	Cp^{3+}	Tl^{13+}	Tl^{3+}
El. Vert.-Zahlen	2, 8, 18 8	2, 8, 18 18	2, 8, 18 18	2, 8, 18 18, 8	2, 8, 18 18, 8	2, 8, 18 32	2, 8, 18 32, 8	2, 8, 18 32, 8	2, 8, 18 32, 18
A. El.	8	18	18	8	8	32	8	8	18
n_{max}	4	4	4	5	5	4	5	5	5
Z	49	49	57	57	71	71	71	81	81
s_{Mittel}	18·4	24 [1]	24 [1]	29·7	29·7	35 [1]	40 [1]	40 [1]	45
$\frac{n^2}{Z-s} = \frac{a}{a'}$	$\frac{16}{30.6}$ 0·52	$\frac{16}{25}$ 0·64	$\frac{16}{33}$ 0·49	$\frac{25}{27.3}$ 0·92	$\frac{25}{41.3}$ 0·61	$\frac{16}{36}$ 0·45	$\frac{25}{31}$ 0·81	$\frac{25}{41}$ 0·61	$\frac{25}{36}$ 0·70

Kation	Ac^{11+}	Ac^{3+}	$(63)^{27+}$	$(63)^{17+}$	$(63)^{3+}$	Ga^{21+}	In^{21+}	Tl^{21+}
El. Vert.-Zahlen	2, 8, 18 32, 18	2, 8, 18 32, 18, 8	2, 8, 18 8	2, 8, 18 18	2, 8, 18 32	2, 8	2, 8, 18	2, 8, 18 32
A. El.	18	8	8	18	32	8	18	32
n_{max}	5	6	4	4	4	2	3	4
Z	89	89	63	63	63	31	49	81
s_{Mittel}	45	54·6	18·4	24 [1]	35 [1]	3	13 [1]	35 [1]
$\frac{n^2}{Z-s} = \frac{a}{a'}$	$\frac{25}{44}$ 0·57	$\frac{36}{34.4}$ 1·05	$\frac{16}{44.6}$ 0·36	$\frac{16}{39}$ 0·41	$\frac{16}{28}$ 0·57	$\frac{4}{28}$ 0·14	$\frac{9}{36}$ 0·25	$\frac{16}{46}$ 0·35

[1] Aus Fig. 5 interpoliert.

von 10 Bahnen des O-Niveaus statt. Da sich bei diesen „Auffüllungen" die Hauptquantenzahl der äusseren Elektronen n_{max} nicht ändert, treten in der 6. Periode drei stabile Ionen gleicher Ladung mit $n = 5$ auf, und zwar La^{3+}, Ga^{3+}, Tl^{3+}, erst nach Ausbildung der neuen stabilen Schalen mit 32 bzw. 18 Elektronen kann dann der Ansatz einer neuen Schale mit höherem n erfolgen.

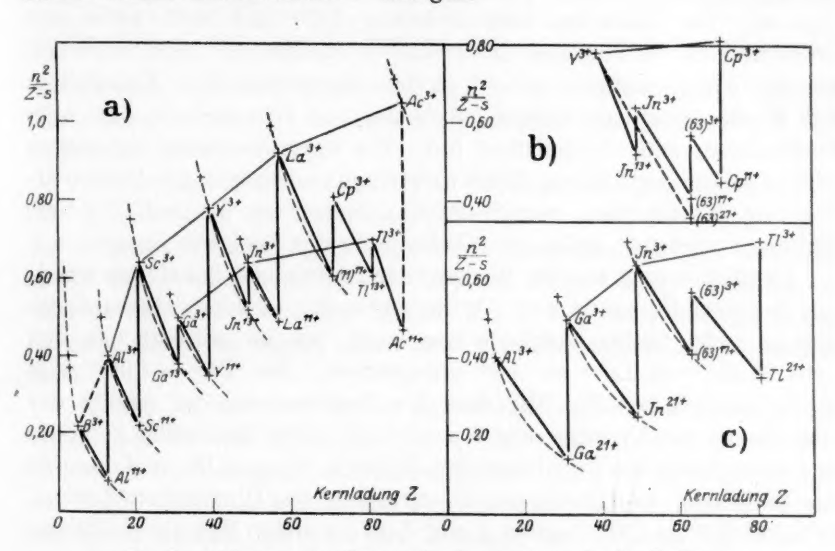


Fig. 9. Zerlegung des Ganges der Ionengrössen in der 3. Gruppe.

Zur genaueren Einsicht in die Verhältnisse wird der Gang der Ionengrössen vom In^{3+} ab wie folgt zerlegt, wobei wieder angegeben wird, welche der Grössen n, Z, s bei jeder Stufe geändert werden.

$$Y^{3+} \xrightarrow{Z} In^{13+} \xrightarrow{s} In^{3+} \xrightarrow{Z} La^{11+} \xrightarrow{n,s} La^{3+} \xrightarrow{Z} \underbrace{(2,8,18,18,8)^{17+}}$$

$$In^{3+} \xrightarrow{Z} \overbrace{(2,8,18,18)^{17+}} \xrightarrow{s} (2,8,18,32)^{3+} \xrightarrow{Z} Cp^{11+} \xrightarrow{n,s} Cp^{3+} \xrightarrow{Z} Tl^{13+} \xrightarrow{s} Tl^{3+} \xrightarrow{Z} Ac^{11+} \xrightarrow{n,s} Ac^{3+}$$

$$(2,8,18,18,8)^{17+} \xrightarrow{s} Cp^{3+}$$

Zunächst verfolgen wir in dem Schema den Gang von La^{3+} zu Ac^{3+}, der in **sechs** Stufen vorgenommen werden muss. Mit Hilfe von Fig. 9a und Tabelle 8 sieht man, dass $\frac{n^2}{Z-s}$ vom La^{3+} zunächst zu Cp^{3+} von $\frac{25}{27}$ auf $\frac{25}{31}$ fällt, weil n konstant bleibt, $Z-s$ aber wächst, genauer, weil der Grössenverlust bei der Erhöhung der Kernladung des La^{3+}-Ions um 14 Einheiten, wobei $(71)^{17+} = (2,8,18,18,8)^{17+}$

entsteht, nicht durch den Grössenzuwachs kompensiert wird, der bei Umbildung der 18-Schale des *N*-Niveaus zur 32-Schale stattfindet. Dieser Abfall entspricht dem Wesen nach dem von Sc^{3+} zu Ga^{3+} (Satz b). Auf den Abfall von La^{3+} zu Cp^{3+} folgt jetzt ein zweiter Abfall gemäss Satz b, nämlich der von Cp^{3+} zu Tl^{3+}, erst dann findet Anstieg von Tl^{3+} zu Ac^{3+} mit Ausbildung der neuen 8-Schale statt (Satz a). Die Tatsache, dass zwischen La^{3+} und Ac^{3+} zwei mit Grössenverlust verbundene Umordnungen stattfinden, lässt erwarten, dass der Grössenanstieg von La^{3+} zu Ac^{3+} allgemeiner vom *X*-ähnlichen zum *Em*-ähnlichen Ion kleiner ist als der von Y^{3+} zu La^{3+}, bzw. vom *Kr*-ähnlichen zum *X*-ähnlichen Ion. Die experimentellen Unterlagen reichen jedoch zur Prüfung dieser Erwartung nicht aus [1]). Die Molekularvolumina der Edelgase, von *Sr-Ba-Ra-*, ferner von *Zr-Ce-Hf-Th-*Verbindungen sprechen dafür, die Siedepunkte der Edelgase dagegen.

Deutlicher zeigt sich die Wirkung der zweimaligen Schalenumwandlung bei dem Übergang von Y^{3+} zu Cp^{3+}, der in dem Schema ebenfalls in sechs Stufen vorgenommen wird, die im wesentlichen den sechs Stufen von La^{3+} zu Ac^{3+} entsprechen. Bei $Y^{3+} \rightarrow Cp^{3+}$ zeigt sich tatsächlich (vgl. Fig. 9b), dass die Vergrösserung bei Ansatz der 8-Schale an das hypothetische Ion $(2, 8, 18, 32)^{3+}$ fast völlig kompensiert wird durch die Umbildung der 8-Schale in eine 18- und dann in eine 32-Schale. Der Unterschied zwischen den Übergängen $La^{3+} \rightarrow Ac^{3+}$ und $Y^{3+} \rightarrow Cp^{3+}$ besteht darin, dass im ersten Fall die Auffüllung in zwei verschiedenen Schalen, im letzten in derselben Schale stattfindet. Es ist plausibel, anzunehmen, dass sich die volumverringernde Wirkung der Umbildung der 18- zur 32-Schale bei dem Übergang $La^{3+} \rightarrow Ac^{3+}$ deshalb weniger bemerkbar macht als bei dem Übergang Y^{3+} zu Cp^{3+}, weil sie im ersten Fall in der dritten Schale von aussen, im anderen Fall in der zweiten Schale von aussen stattfindet. Für die Ähnlichkeit von *Zr*- und *Hf*-Verbindungen [2]) gelten die gleichen Überlegungen.

Der besonders geringe Anstieg der Ionengrössen von In^{3+} zu Tl^{3+} ist ein weiteres Beispiel für die sog. „Lanthanidenkontraktion". Zerlegt man wie folgt:

$$In^{3+} \xrightarrow{Z} (2, 8, 18, 18)^{17+} \xrightarrow{s} (2, 8, 18, 32)^{3+} \xrightarrow{Z} Tl^{21+} \xrightarrow{n,s} Tl^{3+}$$

dann zeigen Fig. 9c und Tabelle 8, dass hier der an sich schon kleine Radienzuwachs bei Ansatz einer 18-Schale gemäss Satz c) grossenteils aufgehoben wird durch den Grössenverlust, der mit der Umwandlung der 18-Schale des *N*-Niveaus in eine 32-Schale verbunden ist.

1) Vgl. 9. Mitt. S. 268, ferner Tabellen 4 und 5.

2) v. Hévésy, loc. cit.

d) Zusammenfassung der Diskussion.

α) **Allgemeine Sätze.** Die vorgenommenen Zerlegungen des Ganges der Ionengrössen fassen wir nunmehr am Beispiel der Ionen der 3. Gruppe in Tabelle 9 nochmals zusammen; am Kopf der Tabelle ist angegeben, welche Faktoren geändert werden, in Spalte 8, welche Schalen hinzutreten. Anwachs von Z hat stets Abnahme, Anwachs von n und s stets Zunahme von $\frac{n^2}{Z-s}$ und des Ionenradius im Gefolge. Tabelle 9, sowie Fig. 9a, 9b und 9c lassen folgende Feststellungen machen, in welche die obigen Sätze a) bis c) nochmals einbezogen sind:

I. Der Ansatz einer Schale von 8 Elektronen über einer solchen mit 2, 8, 18 oder 32 Elektronen [B^{3+}, Al^{3+}; Al^{3+}, Sc^{3+}; Ga^{3+}, Y^{3+}; In^{3+}, La^{3+}; $(63)^{3+}$, Cp^{3+}; Tl^{3+}, Ac^{3+}] hat einen Zuwachs Δ_{I}[1]) des Ionenradius um etwa 0·2 bis $0{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ cm zur Folge. Diese Zunahme beruht darauf, dass n^2 rascher wächst als $Z - s$. Die Zerlegung erfolgt in zwei Schritten derart, dass man erst Z, dann n und s wachsen lässt.

II. Der Ansatz einer Schale mit 18 Elektronen über einer solchen mit 8, 18 oder 32 Elektronen [Al^{3+}, Ga^{3+}; Ga^{3+}, In^{3+}; $(63)^{3+}$, Tl^{3+}] hat einen Zuwachs Δ_{II} des Ionenradius um etwa 0·1 bis $0{\cdot}15 \cdot 10^{-8}$ cm zur Folge. Die Zunahme beruht wie bei Satz I. darauf, dass n^2 rascher als $Z - s$ wächst, die geringere Zunahme darauf, dass der Anwachs von $Z - s$ bei Ausbildung einer 8-Schale etwa 3, bei Ausbildung einer 18-Schale etwa 7 Einheiten beträgt. Die Zerlegung erfolgt wie bei I. in zwei Schritten.

III. a) Der Übergang von einem Ion mit 8 A. El. zu einem Ion mit 18 A. El. und gleichem n_{max} (Sc^{3+}, Ga^{3+}; Y^{3+}, In^{3+}) hat einen Abfall Δ_{IIIa} der Ionengrössen um etwa $0{\cdot}15 \cdot 10^{-8}$ cm zur Folge (Nigglis Rekurrenzerscheinung). Der Abfall beruht darauf, dass bei konstantem n^2 die effektive Kernladung $Z - s$ wächst. Die Zerlegung erfolgt in zwei Schritten so, dass erst Z, dann s geändert wird.

b) Der Übergang von einem Ion mit 18 A. El. zu einem solchen mit 32 A. El. hat ebenfalls Grössenabfall Δ_{IIIb} zur Folge, einerlei ob *α*) die Umbildung in der äusseren Schale [$In^{3+} \rightarrow (63)^{3+}$] oder *β*) im Innern ($La^{3+} \rightarrow Cp^{3+}$) erfolgt.

IV. Wenn der Ansatz einer Schale von 8 Elektronen einhergeht mit der Umwandlung der darunter liegenden 8-Schale in eine 18-Schale

[1]) Der Index deutet auf den entsprechenden Satz und die Rubrik der Tabelle 9 hin.

Tabelle 9.

Bei dem Übergang von links nach rechts werden geändert													Elektr. Verteilungszahlen, die Änderung ist fett gedruckt	$\frac{n^2}{Z-s}$ Δ	Satz	Bisherige Kennzeichnung des Ganges der Ionengrössen
	Z		s		Z		s		Z		n, s					
								B^{3+}		B^{11+}		Al^{3+}	2, **8**	(0·2)	I	Normaler Anstieg der Ionengrössen mit n.
								Al^{3+}		Sc^{11+}		Sc^{3+}	2, 8, **8**	0·24		
								Ga^{3+}		Y^{11+}		Y^{3+}	2, 8, 18, **8**	0·28		
								In^{3+}		La^{11+}		La^{3+}	2, 8, 18, 18, **8**	0·28		
								$(63)^{3+}$		Cp^{11+}		Cp^{3+}	2, 8, 18, 32, **8**	0·24		
								Tl^{3+}		Ac^{11+}		Ac^{3+}	2, 8, 18, 32, 18, **8**	(0·35)		
								Al^{3+}		Ga^{21+}		Ga^{3+}	2, 8, **18**	0·10	II	
								Ga^{3+}		In^{21+}		In^{3+}	2, 8, 18, **18**	0·14		
								$(63)^{3+}$		Tl^{21+}		Tl^{3+}	2, 8, 18, 32, **18**	0·13		
				Sc^{3+}		Ga^{13+}		Ga^{3+}					2, 8, **8** → 2, 8, **18**	— 0·14	III, a	„Rekurrenzerscheinung (Niggli).
				Y^{3+}		In^{13+}		In^{3+}					2, 8, 18, **8** → 2, 8, 18, **18**	— 0·14		
				In^{3+}		$(63)^{17+}$		$(63)^{3+}$					2, 8, 18, **18** → 2, 8, 18, **32**	— 0·07	III, b α	
				La^{3+}		$(71)^{17+}$		Cp^{3+}					2, 8, 18, 18, 8 → 2, 8, 18, 32, 8	— 0·11	III, b β	
				Sc^{3+}		Ga^{13+}		Ga^{3+}		Y^{11+}		Y^{3+}	2, 8, **8** → 2, 8, **18**, 8	0·14	IV	„Charakt. Abstufung" gem. (1) bei Kombination mit Satz I.
				Y^{3+}		In^{13+}		In^{3+}		La^{11+}		La^{3+}	2, 8, 18, **8** → 2, 8, 18, **18**, 8	0·14		
				Y^{3+}		$(63)^{27+}$		$(63)^{3+}$		Cp^{11+}		Cp^{3+}	2, 8, 18, **8** → 2, 8, 18, **32**, 8	(0·03)	V	„Lanthaniden-Kontraktion" (Goldschmidt, v. Hévésy).
				In^{3+}		$(63)^{17+}$		$(63)^{3+}$		Tl^{21+}		Tl^{3+}	2, 8, 18, **18** → 2, 8, 18, **32**, **18**	0·06	VI	
Y^{3+}		In^{13+}		In^{3+}		$(63)^{17+}$		$(63)^{3+}$		Cp^{11+}		Cp^{3+}	2, 8, 18, **8** → 2, 8, 18, **32**, 8	(0·03)	VII, b	
La^{3+}		$(71)^{17+}$		Cp^{3+}		Tl^{13+}		Tl^{3+}		Ac^{11+}		Ac^{3+}	2, 8, 18, **18**, **8** → 2, 8, 18, **32**, **18**, 8	(0·13)	VII, a	

($Sc^{3+} \rightarrow Y^{3+}$; $Y^{3+} \rightarrow La^{3+}$) so findet ein Zuwachs der Ionengrösse um etwa 0·1 bis $0{\cdot}15 \cdot 10^{-8}$ statt. Die Zerlegung erfolgt in vier Schritten, bei denen nacheinander Z, s, Z, sowie n und s geändert werden. Der nur mässige Anstieg der Ionengrösse kommt so zustande, dass der grosse Zuwachs Δ_{I} bei Ansatz einer 8-Schale nach I zum Teil durch den Abfall $\Delta_{\mathrm{III\,a}}$ bei Umbildung der 8- zur 18-Schale nach IIIa teilweise kompensiert wird. $\Delta_{\mathrm{IV}} = \Delta_{\mathrm{I}} + \Delta_{\mathrm{III\,a}} \sim 0{\cdot}10$ bis $0{\cdot}15 \cdot 10^{-8}$ cm.

V. Wenn der Ansatz einer Schale von 8 Elektronen einhergeht mit der Umwandlung der darunter liegenden 8-Schale in eine 32-Schale ($Y^{3+} \rightarrow Cp^{3+}$), so bleibt die Ionengrösse annähernd konstant. Die Zerlegung erfolgt in vier Schritten, bei denen Z, s, Z, sowie n und s geändert werden (vgl. Fig. 9b, gestrichelte Linie). Der geringe Grössenunterschied beruht darauf, dass der Grössenzuwachs Δ_{I} bei Ansatz der 8-Schale nach I nahezu kompensiert wird durch den grossen Radienabfall $\Delta_{\mathrm{III\,a}} + \Delta_{\mathrm{III\,b}}$ bei Umwandlung einer 8- in eine 32-Schale. Diesen Abfall kann man sich nach III natürlich auch in zwei Stufen 8—18 und 18—32 zerlegt denken. (Fig. 9b ausgezogene Linien.) $\Delta_{\mathrm{V}} = \Delta_{\mathrm{I}} + \Delta_{\mathrm{III\,a}} + \Delta_{\mathrm{III\,b}} \sim 0$.

VI. Wenn der Ansatz einer Schale von 18 Elektronen einhergeht mit der Umwandlung der darunter liegenden 18-Schale in eine 32-Schale ($In^{3+} \rightarrow Tl^{3+}$), so ändert sich die Ionengrösse sehr wenig. Die Zerlegung erfolgt in vier Schritten, bei denen Z, s, Z, sowie n und s nacheinander geändert werden. Die geringe Änderung der Ionengrösse beruht darauf, dass der bei Ansatz einer 18-Schale nach II stattfindende mässige Zuwachs Δ_{II} nahezu kompensiert wird durch den Abfall $\Delta_{\mathrm{III\,b}}$ bei Umbildung der 18- zur 32-Schale nach IIIb. $\Delta_{\mathrm{VI}} = \Delta_{\mathrm{II}} + \Delta_{\mathrm{III\,b}} \sim 0$. Diese Kompensation ist die Ursache der Erscheinung, die V. M. Goldschmidt „Lanthanidenkontraktion“ nannte.

VII. Wenn der Ansatz einer 8-Schale einhergeht mit der Umwandlung von zwei verschiedenen Schalen, und zwar mit der Umbildung einer 8- zur 18- und einer 18- zur 32-Schale ($La^{3+} \rightarrow Ac^{3+}$), dann wird der Radienzuwachs Δ_{I} für den Aufbau der 8-Schale nach I grossenteils aufgehoben durch den zweimaligen Radienabfall $\Delta_{\mathrm{III\,a}} + \Delta_{\mathrm{III\,b}}$ bei den Umbildungen nach III. $\Delta_{\mathrm{VII}} = \Delta_{\mathrm{I}} + \Delta_{\mathrm{III\,a}} + \Delta_{\mathrm{III\,b}}$. Das gleiche ist der Fall, wenn die Auffüllungen 8—18 und 8—32 in derselben Schale stattfinden ($Y^{3+} \rightarrow Cp^{3+}$). (Siehe V.)

β) Die Beziehungen zwischen „charakteristischer Abstufung“, „Rekurrenz“ und „Lanthanidenkontraktion“. Die allgemeinen Feststellungen der Sätze I bis VII ermöglichen es nunmehr, die Beziehungen zu den empirischen Tatsachen über die „charakte-

ristische Abstufung, die „Rekurrenzerscheinung", die „Lanthanidenkontraktion", die Ähnlichkeit von *Zr* und *Hf*, klarzustellen. Zunächst erscheinen die „Rekurrenz" und der Abfall von La^{3+} zu Cp^{3+} bzw. Ce^{4+} zu Hf^{4+} nach Satz III insofern als wesensgleich, als in beiden die Radienabnahme die Folge einer Schalenumbildung ist. Der Unterschied beider Erscheinungen besteht darin, dass bei der „Rekurrenz" z. B. von Sc^{3+} zu Ga^{3+} sich die A. El.-Zahl ändert, bei $La^{3+} \rightarrow Cp^{3+}$ gleich bleibt.

Weiterhin wird deutlich, dass die „charakteristische Abstufung" und die „Lanthanidenkontraktion" Folgeerscheinungen der gleichen Ursache sind. In beiden Fällen wird nämlich der allgemeine Anstieg der Ionengrössen mit *n* durch das Auftreten von Schalenumbildungen im Atom verlangsamt. Die Verwandtschaft beider Erscheinungen ist jedoch eine verschiedene bei verschiedenen Ionenreihen. Vergleicht man z. B. in Fig. 9a und 9c die Kurven für Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} und für Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, dann ist zu konstatieren, dass der Knick bei Sc^{3+} auf der gleichen Ursache, nämlich einer einfachen Schalenumbildung, beruht wie der Knick bei In^{3+}. (In Fig. 9 sieht man das unter anderem daran, dass von Sc^{3+} ab die erste vierstufige Zerlegung bei Ionen der Hauptreihen, von In^{3+} ab bei Ionen der Nebenreihen vorgenommen werden muss.) Vergleicht man jedoch La^{3+} mit Ac^{3+}, allgemeiner *X*- und *Em*-ähnliche Ionen, dann besteht ein Unterschied zwischen der Verlangsamung des Anstiegs bei Sc^{3+} und bei La^{3+} insofern, als vom La^{3+} ab zwei Schalenumwandlungen stattfinden. Den Fall der Ähnlichkeit von Y^{3+} und Cp^{3+}, Zr^{4+} und Hf^{4+}, der auch der „Lanthanidenkontraktion" zuzurechnen ist, kann man sowohl dem Fall der Ag^{+}- und Au^{+}-ähnlichen Ionen als auch dem der *X*- und *Em*-ähnlichen Ionen zuordnen, je nachdem man den Vorgang der Auffüllung der 8- zur 32-Schale in zwei oder vier Stufen vornimmt. Vgl. Tabelle 9 und Fig. 9b, in denen beide Möglichkeiten aufgeführt sind.

e) Ionen gleicher A. El.-Zahl und ähnlicher Grösse.

Da die relative Ähnlichkeit der Ionengrössen in der Chemie, spezieller in der Kristallchemie, Geochemie, Thermochemie, eine ganz erhebliche Rolle spielt, werden in Tabelle 10 die verschiedenen Fälle von Ähnlichkeiten von Ionengrössen, soweit sie sich auf Ionen von gleicher A. El.-Zahl beziehen, behandelt. Je nachdem, ob sich die verglichenen Ionen durch eine 8- oder eine 18-Schale unterscheiden, und welche Schalenumbildungen stattfinden, sind vier Gruppen zu unter-

Tabelle 12.

Die Fälle der Ähnlichkeit von Ionengrössen.

Fall	Die Ionen unterscheiden sich		Beispiele
	durch eine Schale mit *m* Elektronen	durch eine Schalenauffüllung	
a	8	8 → 18	*S*, *Se*, *Te*
			Cl, *Br*, *J*
			Ar, *Kr*, *X*
			K, *Rb*, *Cs*
			Ca, *Sr*, *Ba*,
			Sc, *Y*, *La*
			Ti, *Zr*, *Ce*
			V, *Nb*
			Cr, *Mo*
			Mn, *Ma*
b	8	8 → 32	*Y*, selt. Erden, *Cp*
			Zr, *Hf*
			Nb, *Ta*
			Mo, *W*
			Ma, *Re*
c	18	18 → 32	*Ag*, *Au*
			Cd, *Hg*
			In, *Tl*
			Sn, *Pb*
			Sb, *Bi*
			Te, *Po*
			J, (85)
d	8	8 → 18 und 18 → 32	*Te*, *Po*
			J, (85)
			X, *Em*
			Cs, (87)
			Ba, *Ra*
			La, *Ac*
			Hf, *Th*
			Ta, *Pa*
			W, *U*

scheiden, in denen die relative Ähnlichkeit verschieden ist. Der grösste Grad von Ähnlichkeit besteht bei den Ionen der Gruppe *b* und hier wieder besonders bei den zwischen La^{3+} und Cp^{3+} stehenden seltenen

Erden untereinander, sowie je nach den Radienverhältnissen, bei Ionen der seltenen Erden mit Y^{3+}. Ionen gleicher A. El.-Zahl, die sich nur durch die Anzahl stabiler Schalen unterscheiden, z. B. *Ne*- und *Ar*-ähnliche, Cu^{+}- und Ag^{+}-ähnliche Ionen zeigen infolge der Erheblichkeit der Radiendifferenzen zumeist auch grössere Unterschiede in allen Eigenschaften, z. B. geringe kristallchemische Verwandtschaft.

III. Bemerkungen über die physikalische Bedeutung der Kurve der Atomvolumina von Loth. Meyer.

Über die physikalische Bedeutung einzelner Züge der Atomvolumkurve liegen Ansätze von A. Sommerfeld[1]) und W. Kossel[2]) vor. Da gleichzeitig an anderer Stelle[3]) die physikalische Bedeutung der Atomvolumkurve ausführlicher zu behandeln versucht wird, so genügt es hier, zusammenfassend folgendes festzustellen:

1. Der Gang der Grössen der isolierten Einzelatome kommt im Gang der Grammatomvolumkurve nicht zum Ausdruck, sondern ist grösstenteils verdeckt.

2. Die Kurve der Atomvolumina bringt zum Ausdruck, in welcher Weise sich die zwischen den Atomen der Elemente wirkenden Kräfte mit steigender Valenzelektronenzahl ändern.

3. Wenn die Zahl der Aussenelektronen bei den Elementen an den Periodenanfängen von 1 bis 3 steigt, dann sinkt im allgemeinen das Atomvolumen. Bei diesen Elementen, die den Anfang der sogenannten absteigenden Äste bilden, dürfte der Gang der Atomvolumina dem der wahren Atomgrössen entsprechen.

4. Wenn die Zahl der Aussenelektronen 5 bis 7 beträgt, dann bilden sich mehratomige Moleküle, deren Molekularvolumina von innermolekularen und zwischenmolekularen Kräften abhängen (Kossel, loc. cit.). Da letztere meistens gering sind, sind die Atomvolumina der Metalloide der 5. bis 7. Gruppe grösser als die der Elemente der vorangehenden Gruppe; es bilden sich die sogenannten aufsteigenden Äste der Nichtmetalle. Der unregelmässige Volumanstieg derselben wird fortgesetzt durch die Edelgase (ausser *Ne*), deren grosses Atomvolumen auf den besonders geringen zwischenatomaren Kräften beruht.

5. Die Maxima der Atomvolumkurve liegen bei den Alkalimetallen, ausgenommen *Li*, dessen Atomvolumen kleiner als das von *He* ist.

---

[1]) Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 177, Braunschweig 1924.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 322 (1920), Anm.; Zeitschr. f. Physik **1**, 395 (1920).

[3]) H. G. Grimm, Handbuch der Physik, Bd. XXII, Kap. 6 F, Berlin 1926.

In den grossen Atomvoluminen der übrigen Alkalimetalle macht sich das Auftreten von Elektronen der nächsthöheren Quantenzahl bemerkbar; das bedeutet, dass der Anstieg der wahren Atomgrössen von den Edelgasen zu den isolierten Alkalimetallatomen auch im kondensierten Zustand nicht verdeckt wird, obwohl gleichzeitig die Sublimationswärmen (als Mass der zwischenatomaren Kräfte) gewaltig steigen, z. B. von etwa 0·6 bei *Ne* auf 26 kg/cal. pro Grammatom bei *Na*; bei *He* und *Li* tritt ein solches Verdecken tatsächlich ein.

6. Bei den Metallen der Nebenreihen *Cu*, *Ag*, *Au* kommt der Ansatz von Elektronen in einer neuen „Schale" in den Atomvoluminen nicht zum Ausdruck, da diese Elemente bekanntlich in den Minimis der Atomvolumkurve stehen. Diese Tatsache ist ebenso unverständlich wie der Volumanstieg der auf *Cu*, *Ag*, *Au* folgenden Metalle.

7. Der Volumanstieg mehrerer Reihen von homologen Elementen der gleichen Gruppe zeigt, wie Fig. 1b beweist, eine auffallende Ähnlichkeit mit dem der entsprechenden Ionen.

IV. Der Gang der Grössen der Einzelatome.

Die Kenntnis des Ganges der wahren Atomgrössen wäre von besonderem Interesse, da man dann eine genauere Parallele zur Kurve der Atomvolumina ziehen könnte. Die Grössen der isolierten Elementatome sind in einigen Fällen[1]) berechnet worden; das Material reicht aber bei weitem nicht aus, um den Gang der Atomgrössen durch das periodische System zu verfolgen. Wir benutzen daher zur Orientierung über den Gang der Atomgrössen die Ablösearbeiten[2]), die erforderlich sind, um die leichtest ablösbaren Elektronen aus dem Atomverband zu reissen. Diese Grösse ist für viele Atome aus Stossionisationsmessungen bzw. aus optischen und röntgenspektroskopischen Messungen zu entnehmen; die hier benutzten Daten sind nach einem Bericht von K. T. Compton und F. L. Mohler[3]) zusammengestellt. Die Ionisierungsarbeit J fällt im allgemeinen mit wachsender Atomgrösse. Trägt man daher zum Vergleich mit den Kurven der Fig. 2 und 6 und mit der Kurve der Atomvolumina die reziproken J-Werte gegen die Ordnungszahl auf, dann erhält man in Fig. 10 wahrscheinlich ein ungefähres Bild des Ganges unverbundener Atome. Diese Kurven zeigen ein ähnliches

---

[1]) F. Hund, Zeitschr. f. Physik **22**, 405 (1924).

[2]) Siehe hierzu auch S. Eve, Nature **107**, 552 (1921); M. M. Saha, Nature **107**, 682 (1921).

[3]) Critical Potentials. Bull. of the National Research Council, Vol. 9, Nr. 48, Washington 1924.

Bild wie die der Ionengrössen in Fig. 2; sie sind durch die in der Röntgenspektroskopie üblichen Niveaubezeichnungen markiert. Man erkennt eine Reihe von abfallenden Kurvenstücken K, L_{I} bis Q_{I}, die den Elementen der 1. bis 7. Periode entsprechen und deren Abfall mit wachsender Periodenziffer abnimmt. Die oberen Enden werden wie bei der Kurve der Atomvolumina von den Alkalimetallen und zwar einschliesslich *Li* eingenommen, dann folgt Abfall zum Erdalkalimetall; bei den Elementen *B*, *Al*, *Ga*, *In*, *Tl* der 3. Gruppe beginnt dann nach Stoner[1]) eine neue Untergruppe mit n_{21}-Elektronen, die sich hier deutlich, in bezug auf die Atomgrösse vielleicht stark übertrieben, als

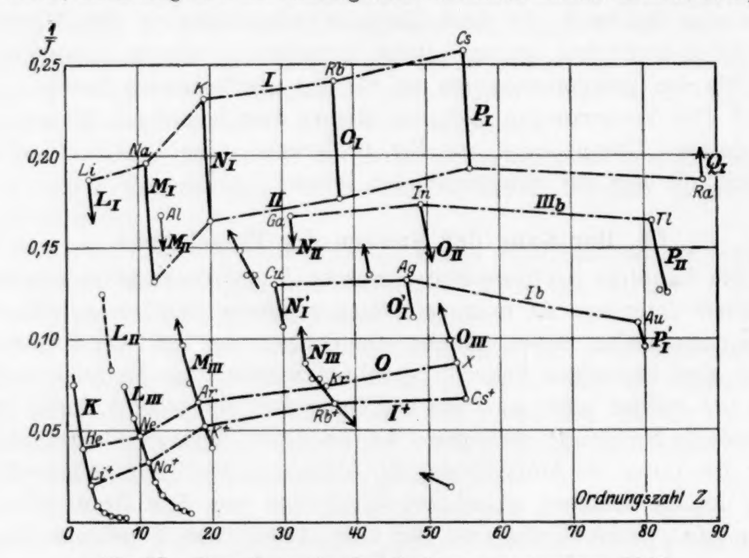


Fig. 10. Gang der reziproken Ionisierungsspannungen (Volt).

oberes Ende einer zweiten Schar von abfallenden Kurvenstücken L_{II} bis P_{II} heraushebt.

Das Auftreten der nächsten Untergruppen mit n_{22}-Bahnen, die nach Stoner beim Stickstoff und seinen Homologen beginnen, erkennt man an dem Auftreten der Kurvenstücke L_{III} bis O_{III}; diese enthalten in ihrem unteren Teil die reziproken Ablösearbeiten der Edelgase und der Metallionen. So entsprechen z. B. die zwei Punkte für *Na* auf der M_{I}- und auf der L_{III}-Kurve der Ablösung des 3_{11}- und eines 2_{22}-Elektrons. Die Elemente der Nebenreihen *Cu*, *Ag*, *Au* usw. treten als obere Enden eigener Kurvenstücke N'_{I} bis P'_{I} auf.

[1]) E. C. Stoner, Phil. Mag. 48, 719 (1924).

Um den Anstieg der Atomgrössen innerhalb derselben Gruppe des periodischen Systems zu verfolgen, sind in Fig. 7 die $\frac{1}{J}$-Werte der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, der Edelgase, der Alkaliionen, von *Cu*, *Ag*, *Au* und von *Ga*, *In*, *Tl* durch die mit den Gruppennummern versehenen Kurvenzüge verbunden. Diese Kurvenzüge zeigen nun bemerkenswerte Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Kurven der Fig. 1, 2 und 3, und zeigen, dass auch bei einer Eigenschaft der isolierten Einzelatome der (1) und (2) entsprechende Gang nachzuweisen ist. Da man diesen Gang (vgl. Fig. 1) bei isolierten und polar gebundenen Ionen, bei unpolar gebundenen Atomen, bei kondensierten Elementen, und zwar Metallen wie Nichtmetallen, und bei isolierten Atomen findet, muss man schliessen, dass in allen Fällen ein und dieselbe Fundamentalgrösse des Atoms den Gang der Eigenschaften massgebend beeinflussen muss.

Bei Ionen bzw. Edelgasatomen wurde bereits die naheliegende Annahme gemacht, dass der Ionenradius für die analoge Abstufung der Eigenschaften verantwortlich zu machen ist; bei Metallen sowie bei isolierten Atomen muss man schliessen, dass die Grösse der Atomrümpfe massgebend die Dimensionen der isolierten wie der metallisch gebundenen Atome selbst (Atomrümpfe plus Valenzelektronen) beeinflusst; bei unpolar gebundenen Atomen einschliesslich der Metalloidmoleküle endlich muss angenommen werden, dass die Abstufung der Ionengrössen durch den unpolaren Bindungsprozess nicht völlig verdeckt wird.

Zusammenfassung der 9. und 10. Mitteilung.

1. Die früheren Rechnungen und Schätzungen über Ionengrössen werden nachgeprüft und erheblich ergänzt (9. Mitteilung).

2. An grösserem Material wird nachgewiesen, dass in den Vertikalreihen des periodischen Systems der Gang zahlreicher physikalischer Eigenschaften von freien wie gebundenen Ionen, von isolierten Atomen, unpolar gebundenen Atomen und kondensierten Elementen derselbe ist wie der der entsprechenden Ionengrössen. Dieser Gang ist im wesentlichen durch die Kurven der Ionengrössen festgelegt.

3. Die Hauptzüge der Kurven der Ionengrössen und damit des Ganges der Radien gleichwertiger Ionen lassen sich aus dem Bohrschen Atommodell verstehen und auf den Gang der Quantenzahlen, der Kernladungen und der Abschirmungszahlen zurückführen. Im Gang

der Ionengrössen spiegeln sich wesentliche Züge der Bohrschen Theorie des periodischen Systems wider.

4. Die physikalische Bedeutung der Kurve der Atomvolumina von L. Meyer wird diskutiert.

5. Die Ionisierungsarbeiten der Elementatome werden zur Orientierung über den Gang der Atomgrössen benutzt.

Herrn Dr. Wolff spreche ich für seine Hilfe bei der Zusammenstellung eines Teiles der Tabellen und Figuren meinen besten Dank aus.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

27. März 1926.

Zur Spektrochemie stickstoffhaltiger Verbindungen. II.

Von

Karl v. Auwers und Waltraut Ernst.

(Eingegangen am 11. 5. 26.)

In der vorangehenden Arbeit[1]) wurden hauptsächlich heterocyclische Verbindungen behandelt, die als einziges fremdes Atom im Ring ein Stickstoffatom enthielten. Im Anschluss daran berichten wir hier über spektrochemische Beobachtungen an Azolen verschiedener Art und einigen Substanzen, die für Vergleichszwecke herangezogen werden mussten.

I. Pyrazole.

Am eingehendsten haben wir uns mit den Pyrazolen beschäftigt. Diese Körpergruppe ist bereits früher[2]) spektrochemisch durchforscht worden, und es sei auf die damaligen Darlegungen, insbesondere auch betreffs der Berechnung der „theoretischen" Molrefraktionen und -dispersionen, verwiesen.

Das Ergebnis der früheren Untersuchung war wenig befriedigend gewesen, denn nur auf eng begrenztem Gebiet waren gesetzmässige Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten aufgefunden worden; im allgemeinen erhielt man den Eindruck einer Regellosigkeit, die anderen Klassen von Verbindungen fremd ist. Bei der Weiterarbeit änderte sich jedoch das Bild. Erstens wurden neue Zusammenhänge aufgedeckt, und zweitens ergab sich, dass die Struktur verschiedener Pyrazole früher falsch aufgefasst worden war[3]), und hieraus jene Widersprüche hervorgegangen waren.

Um einen Überblick zu geben, der alles wesentliche umfasst, haben wir in die folgende Tabelle auch einen Teil der früheren Ergebnisse mit aufgenommen; auch sind frühere Beobachtungen zum Teil durch neue ersetzt worden. Zahlenwerte, die sich auf Bestimmungen bei

---

[1]) Auwers und Kraul, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 438 (1925).

[2]) Auwers und Kohlhaas, Ann. d. Chemie **437**, 41 (1924).

[3]) Auwers und Hollmann, Ber. **59**, 601, 1282 (1926).

höheren Temperaturen beziehen, sind wieder in allen Tabellen durch *kursiven* Druck gekennzeichnet. Ebenso sind, wie früher, zum Vergleich die für 20° berechneten Werte von $E\Sigma_D$ beigefügt worden. Zahlen in eckigen Klammern sind unsicher und geben nur ungefähr die Werte von d_4^{20} und n_{He}^{20} wieder, die den betreffenden Körpern zukommen würden, wenn man sie bei dieser Temperatur in flüssigem Zustand erhalten könnte. Diese Zahlen haben also keine reale Bedeutung, sondern dienen nur Vergleichszwecken; hierfür sind sie ausreichend gesichert. Im letzten Viertel der Tabelle ist jedoch für d_4 und n_{He} 100° als Vergleichstemperatur gewählt worden, um nicht unnötigerweise beobachtete Werte durch weniger sichere berechnete zu ersetzen.

Tabelle 1. Pyrazole.

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	N, $N.CH_3$	13·7	127	0·987	1·479	−0·61	−0·65	−17	—	−0·65[1]
2	$CH_3.$ N, $N.CH_3$	16·3	152	0·980	1·481	−0·68	−0·73	−15	−16	−0·7
3	$CH_3.$ $N.CH_3$, N	17·1	136	0·954	1·471	−0·40	−0·45	−15	−15	−0·45
4	$CH_3.$ N, $N.C_2H_5$	15·7	161	0·952	1·475	−0·58	−0·62	−14	−15	−0·6
5	$CH_3.$ $N.C_2H_5$, N	16·2	152	0·936	1·468	−0·45	−0·48	−11	−12	−0·45
6	$CH_3.$ N, $N.C_7H_7$	16·4	132 (9″)	1·062	1·556	−0·34	−0·37	−3	−4	−0·35
7	$CH_3.$ $N.C_7H_7$, N	16·5	130 (9″)	1·049	1·552	−0·19	−0·20	−1	−2	−0·2
8	$CH_3.$ $.CH_3$ N, $N.CH_3$	37·5	163	0·945	1·477	−0·21	−0·24	−10	−12	−0·25[2]

[1]) Ann. d. Chemie **437**, 48, 52 (1924).
[2]) Ann. d. Chemie **437**, 48, 53 (1924).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
9	CH_3 . [Ring] . CH_3, N, $N . C_2H_5$	16·7	172	0·931	1·470	− 0·50	− 0·53	− 10	− 12	− 0·55[1]
10	CH_3 . [Ring] . CH_3, N, $N . C_3H_7$	15·7	190	0·924	1·472	− 0·42	− 0·45	− 9	− 10	− 0·45[1]
11	CH_3 . [Ring] . CH_3, N, $N . C_7H_7$	15·0	148 (14″)	1·034	1·549	− 0·04	− 0·06	− 2	− 2	− 0·05[2]
12	CH_3 . [Ring] . CH_3, CH_3 ., N, $N . CH_3$	23·4	192	0·947	1·481	− 0·37	− 0·39	− 9	− 11	− 0·4[2]
13	CH_3 . [Ring] . Cl, N, $N . CH_3$	99·2	211	[1.160]	[1·501]	*− 0·07*	*− 0·08*	*− 12*	—	− 0·35[3]
14	CH_3 . [Ring] . Cl, $N . CH_3$, N	17·6	157	1·134	1·487	− 0·27	− 0·30	− 12	− 13	− 0·3[3]
15	CH_3 . [Ring] . Cl, N, $N . C_2H_5$	17·0	217	1·117	1·493	− 0·30	− 0·33	− 13	− 13	− 0·35[3]
16	CH_3 . [Ring] . Cl, $N . C_2H_5$, N	17·2	167	1·091	1·481	− 0·21	− 0·24	− 12	− 13	− 0·25[3]
17	CH_3 . [Ring] . Cl, N, $N . C_7H_7$	21·4	179 (13″)	1·173	1·563	− 0·18	− 0·19	− 2	− 2	− 0·2[3]
18	CH_3 . [Ring] . Cl, $N . C_7H_7$, N	21·1	146 (13″)	1·161	1·556	− 0·16	− 0·18	− 2	− 2	− 0·2[3]
19	CH_3 . [Ring] . CO_2CH_3, N, $N . CH_3$	99·8	151 (12″)	[1·156]	[1·545]	*+ 0·40*	*+ 0·42*	*+ 7*	—	+ 0·15
20	CH_3 . [Ring] . CO_2CH_3, $N . CH_3$, N	12·85	91 (11″)	1·108	1·490	+ 0·42	+ 0·43	+ 15	+ 17	+ 0·45

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **110,** 249 (1925).
[2]) Ann. d. Chemie **437,** 48, 53 (1924).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **110,** **164** f. (1925).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^{0}	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
21	CH_3 . ⟨ring⟩ . $CO_2C_2H_5$ N $N.C_2H_5$	21·0	154 (12″)	1·079	1·492	+ 0·14	+ 0·15	+ 10	+ 8	+ 0·15
22	CH_3 . ⟨ring⟩ . $CO_2C_2H_5$ $N.C_2H_5$ N	19·7	101·5 (12″)	1·040	1·477	+ 0·40	+ 0·42	+ 16	+ 15	+ 0·4
23	CH_3 . ⟨ring⟩ . $CO_2C_2H_5$ N $N.C_7H_7$	15·6	216 (11″)	1·125	1·549	+ 0·29	+ 0·31	+ 11	+ 11	+ 0·3
24	CH_3 . ⟨ring⟩ . $CO_2C_2H_5$ $N.C_7H_7$ N	15·4	170 (11″)	1·110	1·541	+ 0·31	+ 0·34	+ 14	+ 15	+ 0·35
25	CH_3 . ⟨ring⟩ N N— $CO_2C_2H_5$	12·9	103 (12″)	1·101	1·482	+ 0·42	+ 0·42	+ 8	—	+ 0·4
26	CH_3 . ⟨ring⟩ N N— $CO.CH_3$	17·3	70 (10″)	1·072	1·492	+ 0·19	+ 0·19	+ 9	+ 6	+ 0·2
27	CH_3 . ⟨ring⟩ N N— $CO.C_6H_5$	15·4	158 (12″)	1·145	1·581	+ 0·62	+ 0·68	+ 32	—	+ 0·7
28	CH_3 . ⟨ring⟩ . CH_3 N $N.CO_2C_2H_5$	12·4	109 (13″)	1·080	1·481	+ 0·26	+ 0·26	+ 8	—	+ 0·25
29	CH_3 . ⟨ring⟩ . Cl N N— $CO.CH_3$	15·9	199	1·238	1·511	+ 0·07	+ 0·07	+ 5	+ 4	+ 0·05
30	CH_3 . ⟨ring⟩ . Cl N N— $CO.C_6H_5$	57·3	301	[1·265]	[1·589]	+ *0·70*	+ *0·71*	+ *30*	+ *30*	+ 0·7
31	⟨ring⟩ N $N.C_6H_5$	14·5	246	1·111	1·596	+ 0·41	+ 0·44	+ 25	+ 27	+ 0·4 [1]
32	CH_3 . ⟨ring⟩ N $N.C_6H_5$	15·4	135 (14″)	1·079	1·584	+ 0·53	+ 0·56	+ 25	—	+ 0·55

[1]) Ann. d. Chemie **437**, 48 ff. (1924).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
33	CH_3 . $N . C_6H_5$ N	55·5	129 (14″)	1·078	1·594	+ *1·31*	+ *1·39*	+ *35*	—	+ 1·2
34	CH_3 . CH_3 . N $N . C_6H_5$	18·1	144 (11″)	1·065	1·575	+ 0·37	+ 0·39	+ 18	+ 18	+ 0·4 [1]
35	CH_3 . CH_3 . $N . C_6H_5$ N	19·8	147 (11″)	1·061	1·587	+ 1·00	+ 1·07	+ 42	+ 46	+ 1·1 [1]
36	. CH_3 CH_3 . N $N . C_6H_5$	16·6	137 (12″)	1·055	1·574	+ 0·58	+ 0·60	+ 20	+ 21	+ 0·6 [1]
37	CH_3 . . CH_3 CH_3 . N $N . C_6H_5$	18·7	156 (11″)	1·044	1·571	+ 0·63	+ 0·67	+ 23	+ 26	+ 0·65 [1]
38	C_6H_5 . N $N . CH_3$	15·4	136 (16″)	1·091	1·585	+ 0·26	+ 0·28	+ 17	+ 19	+ 0·3
39	C_6H_5 $N . CH_3$ N	100·7	145 (12″)	[1·098]	[1·598]	+ *1·24*	+ *1·30*	+ *36*	—	+ 1·0
40	C_6H_5 . $N . C_2H_5$ N	11·6	159 (15″)	1·059	1·585	+ 0·92	+ 0·98	+ 34	+ 36	+ 1·0 [2]
41	. CH_3 C_6H_5 . N $N . CH_3$	15·5	146 (12″)	1·061	1·578	+ 0·60	+ 0·63	+ 23	+ 26	+ 0·65
42	. CH_3 C_6H_5 . $N . CH_3$ N	15·8	162 (12″)	1·074	1·594	+ 0·89	+ 0·96	+ 35	+ 37	+ 0·95
43	. CH_3 C_6H_5 . N $N . C_2H_5$	20·3	145 (14″)	1·034	1·562	+ 0·57	+ 0·61	+ 19	—	+ 0·6
44	. CH_3 C_6H_5 . $N . C_2H_5$ N	20·7	170 (14″)	1·048	1·582	+ 0·98	+ 1·04	+ 35	—	+ 1·05

[1] Ann. d. Chemie **437**, 48 ff. (1924).

[2] Ber. **58**, 543 (1925).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{100}	n_{He}^{100}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
45	C_6H_5. (Ring: $.CH_3$; N; N—CO_2CH_3)	100·0	—	1·117	1·555	+ *1·31*	+ *1·39*	+ *44*	—	+ 1·1
46	C_6H_5. (Ring: $.CH_3$; N; N—$CO_2C_2H_5$)	100·3	—	1·084	1·543	+ *1·33*	+ *1·40*	+ *43*	—	+ 1·1
47	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; N; $N.CH_3$)	100·1	—	1·159	1·555	+ *0·19*	+ *0·20*	+ *19*	—	— 0·1
48	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; $N.CH_3$; N)	100·2	155 (15″)	1·159	1·564	+ *0·53*	+ *0·58*	+ *29*	+ 32	+ 0·13
49	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; N; $N.C_2H_5$)	21·8	152 (14″)	[1·085]	[1·541]	+ 0·45	+ 0·48	+ 20	+ 20	+ 0·5
50	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; $N.C_2H_5$; N)	21·9	152 (14″)	[1·084]	[1·549]	+ 0·76	+ 0·81	+ 29	+ 31	+ 0·8
51	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; N; $N.C_7H_7$)	99·5	—	1·151	1·578	+ *0·10*	+ *0·12*	+ *14*	—	— 0·15
52	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; $N.C_7H_7$; N)	99·6	—	1·149	1·586	+ *0·49*	+ *0·53*	+ *26*	—	+ 0·25
53	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; N; $N.CO.CH_3$)	99·9	—	1.184	1·556	+ *0·95*	+ *0·99*	+ *32*	—	+ 0·7
54	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; $N.CO.CH_3$; N)	99·9	—	1·192	1·565	+ *1·11*	+ *1·17*	+ *43*	—	+ 0·9
55	C_6H_5. (Ring: $.Cl$; N; N—$CO.C_6H_5$)	100·6	—	1·204	1·605	+ *1·19*	+ *1·28*	+ *47*	—	+ 1·0
56	C_6H_5. (Ring: N; $N.C_6H_5$)	100·4	186 (14″)	1·071	1·596	+ *1·04*	+ *1.10*	+ *31*	—	+ 0·8

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{100}	n_{He}^{100}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
57	C_6H_5. (Ring, N) $N . C_6H_5$	100·7	211 (12″)	1·080	1·623	+ *1·82*	+ *1·96*	+ *69*	—	+ 1·65
58	C_6H_5. (Ring) $. CH_3$, N, $N . C_6H_5$	101·2	187 (12″)	1·045	1·587	+ *1·30*	+ *1·37*	+ *37*	—	+ 1·1
59	C_6H_5. (Ring, N) $. CH_3$, $N . C_6H_5$	99·0	217 (13″)	1·064	1·607	+ *1·50*	+ *1·60*	+ *49*	—	+ 1·3
60	C_6H_5. (Ring) $. C_6H_5$, N, $N . CH_3$	100·6	223 (18″)	1·066	1·609	+ *1·52*	+ *1·61*	+ *47*	—	+ 1·30

Prüft man zunächst die Tabelle auf Höhe der $E\Sigma$-Werte in den einzelnen Gruppen, so findet man, dass alle Pyrazole, die nur Alkyle als Substituenten enthalten, Depressionen aufweisen, wie dies für heterocyclische Substanzen die Regel ist. Tritt dagegen an irgendeine Stelle des Moleküls ein ungesättigtes Radikal, dessen Doppelbindungen mit denen des Kerns oder mit den Restvalenzen eines Stickstoffatoms ein konjugiertes System bilden können, so verwandeln sich die Depressionen fast stets in Exaltationen. Nur bei einigen chlorhaltigen Verbindungen (Nr. 47 und 51) findet man leichte Fehlbeträge des Brechungsvermögens, wenn man an den beobachteten Werten die erforderliche Temperaturkorrektur anbringt. Dies kommt daher, weil die Überschüsse im Brechungsvermögen der Stammsubstanzen zum Teil nur gering sind, und Chlor in der Pyrazolgruppe im allgemeinen — jedoch nicht immer — optisch deprimierend wirkt. Man vergleiche z. B. die Methylderivate Nr. 41 bis 44 mit den entsprechend gebauten gechlorten Verbindungen Nr. 47 bis 50. Zu den exaltierend wirkenden Radikalen gehören ausser Phenyl die Gruppen CO_2R, $CO . CH_3$ und $CO . C_6H_5$; bei letzterem wird die Wirkung durch die Konjugation zwischen dem Carbonyl und dem Benzolkern verstärkt.

Während diese Feststellungen lediglich theoretisches Interesse bieten und — abgesehen von dem Einfluss des Chlors — nichts wesentlich Neues bringen, ist die Frage, ob sich aus den spektrochemischen Konstanten der Pyrazole der Ort ihrer Substituenten erkennen lasse, von erheblicher praktischer Bedeutung, denn die einwandfreie

Bestimmung der Struktur eines Pyrazols ist in vielen Fällen eine Aufgabe, die auf chemischem Wege nur schwer oder zur Zeit überhaupt nicht lösbar ist. Das einzige Ergebnis der früheren Untersuchung in dieser Richtung war, dass die $E\Sigma$-Werte des *N*-Phenylpyrazols herabgedrückt werden, wenn Methyl in die 5-Stellung tritt, dagegen erhöht, wenn die Substitution in 3-Stellung erfolgt, und 4-ständiges Methyl nur einen geringen Einfluss ausübt (vgl. Nr. 31 bis 37). Es hat sich nun ergeben — entgegen der früheren, durch die irrtümliche Ansicht über die Konstitution der Dialkylpyrazole erweckten Vorstellung —, dass dieselbe Regel auch für die *N*-Alkylpyrazole gilt. Denn von den drei Paaren isomerer Dialkylpyrazole Nr. 2 bis 7 hat stets das 1, 5-Derivat die stärkeren Depressionen. Noch deutlicher ist der Unterschied in Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex, denn alle diese Konstanten sind bei den 1, 5-Isomeren höher als bei den 1,3-Verbindungen. Man findet also hier dieselben Erscheinungen, die auch in anderen Körperklassen, beispielsweise bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe[1]) und verschiedenen Gruppen hydroaromatischer Verbindungen[2]) festgestellt wurden, denn auch bei diesen Substanzen bewirkt ein Zusammenrücken der Substituenten in der Regel eine Erhöhung der genannten Konstanten; nur für die Siedepunkte der Cyclohexanderivate gilt dies nicht durchweg.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass beim Vorhandensein anderer Substituenten neben Alkylen die gegenseitige Stellung der Alkyle ausschlaggebend für die Konstanten ist. In den drei Paaren von Dialkylchlorpyrazolen (Nr. 13 bis 18) sind die Isomeren mit Nachbarstellung der Alkyle durch höhere Konstanten ausgezeichnet, und zwar sind die Unterschiede, namentlich in den Siedepunkten, recht beträchtlich. Dasselbe kehrt bei den Dialkylpyrazolcarbonsäureestern (Nr. 19 bis 24) und den Dialkylphenylpyrazolen (Nr. 41 bis 44) wieder. Auch hierfür fehlt es nicht an Analogien; beispielsweise wurde der vorherrschende Einfluss der Alkyle auch bei den Estern der Angelica- und Tiglinsäure festgestellt[3]) und — wenn auch nur andeutungsweise — bei den Estern der sym. Dimethylbernstein- und -glutarsäuren beobachtet[4]).

Wo sich Alkyl nur am Stickstoff befindet, an den Kohlenstoffatomen des Kerns aber Chlor oder Phenyl oder beide haften (Nr. 47

---

[1]) Ann. d. Chemie **419**, 99 (1919).

[2]) Ann. d. Chemie **410**, 328 (1913).

[3]) Auwers und Wissebach, Ber. **56**, 725 (1923).

[4]) Auwers und Ottens, Ber. **57**, 441 (1924).

bis 52, 38 bis 39) ist das Verhältnis der einzelnen Konstanten bei den Isomeren schwankend, und zum Teil verschwinden die Unterschiede völlig. Doch gilt bei derartigen Substanzen die Regel, dass immer dasjenige Isomere die höheren Exaltationen besitzt, in dessen Molekül die Atomgruppierung $N = C \,.\, C_6H_5$ vorkommt. Diese Regel bewährt sich auch bei den *N*-Acetylderivaten des Chlorphenylpyrazols (Nr. 53 und 54) und den verschiedenen Diphenylpyrazolen (Nr. 56 bis 59); ebenso trifft sie für die oben erwähnten Dialkylphenylpyrazole zu. Sie ist daher, da sie nach den bisherigen Beobachtungen allgemeine Gültigkeit zu besitzen scheint, ein besonders wertvolles Hilfsmittel für die Konstitutionsbestimmung. Dass im einzelnen die Unterschiede in den $E\Sigma$-Werten isomerer Phenylpyrazole verschieden gross sind, ist ohne weiteres verständlich, da natürlich auch die etwa sonst vorhandenen Substituenten den ihnen zukommenden Einfluss ausüben. Beispielsweise geht die Differenz $+0{\cdot}8 : +1{\cdot}65$ in den Werten für $E\Sigma_D^{20}$ bei dem 1, 5- und 1, 3-Diphenylpyrazol (Nr. 56 und 57) in den homologen Methyldiphenylpyrazolen (Nr. 58 und 59) auf $+1{\cdot}1 : 1{\cdot}3$ zurück; denn in dem einen Homologen ist das Methyl in die 3-Stellung zur Gruppe $N \,.\, C_6H_5$ eingetreten und steigert daher nach bekannter Regel die Exaltation; in dem Isomeren befindet sich dagegen das Methyl in der 5-Stellung und drückt dementsprechend die Exaltation herab.

Auf weitere Einzelheiten braucht hier nicht eingegangen zu werden; auch soll von dem Versuch abgesehen werden, die besprochenen Einflüsse der Substituenten und ihrer gegenseitigen Stellung zu erklären, da sich hierüber — abgesehen von der bekannten Wirkung konjugierter Systeme — im derzeitigen Entwicklungsstadium der Spektrochemie kaum etwas Begründetes sagen lässt. Vorläufig muss es genügen, dass die anscheinende Regellosigkeit, in den optischen Verhältnissen der Pyrazole, die dem Vertrauen zur Spektrochemie abträglich war, nunmehr beseitigt ist, und jetzt auch auf diesem Gebiet klare Beziehungen erkannt worden sind. Damit ist der praktische Nutzen verbunden, dass für einen grossen Teil der Pyrazole nunmehr spektrochemische Konstitutionsbestimmungen möglich sind; in erster Linie für solche Verbindungen, die an einem Stickstoffatom alkyliert oder phenyliert sind und im übrigen Alkyle, Aryle, Halogene und Carboxalkyl als Substituenten enthalten.

Ungelöst ist im allgemeinen noch die Frage nach der Struktur der *N*-Acylpyrazole, denn aus dem bisher vorliegenden chemischen und optischen Beobachtungsmaterial lassen sich nur in vereinzelten Fällen bestimmte Schlüsse ziehen. Noch schwieriger ist die Frage nach der

Formulierung der freien Pyrazole, doch ist Aussicht dafür vorhanden, dass wenigstens in gewissen Fällen auch hier die Spektrochemie Aufklärung bringen kann. Beide Probleme sollen daher weiter bearbeitet werden.

II. Isoxazole.

Über das spektrochemische Verhalten des Isoxazols und seiner Methylderivate ist bereits berichtet worden[1]). Wir geben hier einen Auszug aus der früheren Tabelle wieder, ergänzt durch Bestimmungen an zwei Paaren von isomeren Phenylisoxazolen (siehe Tabelle 2).

Während das Isoxazol und seine Homologen in optischer Beziehung das übliche Bild von heterocyclischen Körpern mit zwei Doppelbindungen im Molekül darbieten, und nur die sehr starken Depressionen des Brechungsvermögens bemerkenswert sind, hat die Untersuchung der phenylierten Verbindungen ein unerwartetes Ergebnis geliefert. Zwar ist es normal, dass der Eintritt des Phenyls gerade so, wie bei anderen Heterocyclenen, beispielsweise den eben betrachteten Pyrazolen, infolge der entstandenen „aktiven“ Konjugation die Depressionen nicht nur fast zum Verschwinden bringt, sondern in der Mehrzahl der untersuchten Fälle sogar in mehr oder weniger ausgeprägte Exaltationen verwandelt. Auch entspricht es den Beobachtungen an den phenylierten Pyrazolen, dass diese Wirkung des Phenyls je nach seiner Stellung ungleich kräftig ist. Aber während von zwei isomeren *C*-Phenylpyrazolen dasjenige die höheren Exaltationen aufweist, in dem sich das Phenyl in Nachbarschaft zum Stickstoffatom ohne Substituenten befindet, ist es bei den phenylierten Oxazolen gerade umgekehrt; und während bei den Pyrazolen die Isomeren mit der Atomgruppe $C_6H_5 . C = N$ durch höheren Siedepunkt, grössere Dichte und höheren Brechungsindex ausgezeichnet sind, findet man bei den Isoxazolen diese Unterschiede völlig verwischt.

Dass etwa die Struktur der fraglichen Oxazole nicht richtig erkannt sei, ist ausgeschlossen, denn sowohl die Entstehungsweisen, wie die Eigenschaften der vier paarweise isomeren Körper lassen nach den gründlichen Untersuchungen von Claisen keinen Zweifel an ihrem Bau. Und dass es sich nicht um eine Anomalie der Stammsubstanzen, des α- und des γ-Phenyloxazols (Nr. 6 und 7), handelt, geht aus dem analogen Verhalten der beiden Homologen (Nr. 8 und 9) hervor.

Man kann natürlich nicht behaupten, dass der formalen Analogie im Bau der Phenylpyrazole und -isoxazole mit Notwendigkeit ein gleiches optisches Verhalten entsprechen müsse, denn es bestehen ja

[1]) Auwers, Ber. 57, 463 (1924).

Tabelle 2. Isoxazole.

Nr.	Formel	t^o	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	N, O (Ring)	16·6	95	1·078	1·428	− 1·87	− 1·92	− 26	− 25	− 1·9 [1]
2	CH_3 . N, O (Ring)	16·7	122	1·023	1·439	− 1·27	− 1·30	− 20	—	− 1·3 [1]
3	. CH_3 N, O (Ring)	18·15	118	1·022	1·435	− 1·46	− 1·49	− 21	− 19	− 1·5 [1]
4	CH_3 . . CH_3 N, O (Ring)	16·7	143	0·983	1·442	− 0·93	− 0·96	− 13	− 12	−0·95 [1]
5	CH_3 . CH_3 . . CH_3 N, O (Ring)	14·5	111 (75″)	0·981	1·452	− 1·03	− 1·05	− 10	− 9	−1·05 [1]
6	C_6H_5 . N, O (Ring)	19·1	128 (15″)	1·139	1·586	+ 0·49	+ 0·57	+ 47	+ 54	+0·55 [2]
7	. C_6H_5 N, O (Ring)	19·5	131 (16″)	1·139	1·569	− 0·18	− 0·15	+ 17	+ 20	−0·15 [2]
8	C_6H_5 . . CH_3 N, O (Ring)	99·2	139·5 (12″)	[1·116]	[1·578]	+ *0·94*	+ *1·01*	+ *49*	—	+ 0·7
9	CH_3 . . C_6H_5 N, O (Ring)	99·3	138·5 (12″)	[1·119]	[1·567]	+ *0·38*	+ *0·40*	+ *26*	—	+ 0·1
10	Benzo-Ring N, O	16·0	84 (11″)	1·170	1·563	− 0·18	− 0·16	+ 19	+ 24	−0·15 [3]
11	Benzo-Ring O, N	14·9	100 (15″)	1·181	1·584	+ 0·37	+ 0·43	+ 52	+ 66	+0·45 [4]

[1]) Ber. **57**, 463, 466 (1924).
[2]) Ber. **58**, 2079 f. (1925).
[3]) Ber. **57**, 464 (1924).
[4]) Ann. d. Chemie **437**, 79, 84 (1924).

auch in chemischer Beziehung tiefgreifende Unterschiede zwischen beiden Arten von Verbindungen, wie vor allem die Tatsache beweist, dass sich der Pyrazolring durch besondere Beständigkeit auszeichnet, während der Ring des Isoxazols, sofern nicht die α- und γ-Stellung gleichzeitig besetzt sind, mit grosser Leichtigkeit aufgesprengt wird. Aber da sich zwischen alkylierten Pyrazolen und Isoxazolen grundsätzliche optische Verschiedenheiten nicht ergeben hatten, war nicht vorauszusehen, dass eine solche bei ihren Phenylderivaten bestehen würde. Sucht man nach einer Erklärung für diese Erscheinung, so könnte man sie für die einfachen Phenylisoxazole darin finden, dass die α-Verbindung weit leichter aufgespaltet wird als das γ-Derivat, ihr Ringsystem also labiler ist; Spannungen im Ring pflegen aber unter anderem auch in höheren spektrochemischen Konstanten ihren Ausdruck zu finden. Indessen versagt diese Erklärung bereits beim nächsten Paar, denn der Ring der beiden Methylphenylisoxazole besitzt die bekannte Festigkeit, die für die α, γ-Derivate charakteristisch ist.

So kann man einstweilen nur die Tatsachen verzeichnen und muss ihre Deutung von weiteren Forschungen erhoffen. Der Fall bietet wieder ein besonders deutliches Beispiel dafür, dass das spektrochemische Verhalten jeder Körpergruppe seine Eigenart besitzt, und selbst nächstliegende Analogieschlüsse unter Umständen fehlgehen können, eine Gefahr, die bei der praktischen Verwertung der Spektrochemie stets im Auge zu behalten ist. Dass nunmehr, nach Aufklärung der Verhältnisse, die spektrochemischen Konstanten zur Unterscheidung von α- und γ-Phenylisoxazolen dienen können, braucht kaum bemerkt zu werden.

III. Oxazole.

Zur Berechnung der „theoretischen“ Molrefraktionen und -dispersionen wurden für den Sauerstoff die bekannten Werte für $O^<$ verwendet, für den Stickstoff die früher mitgeteilten Zahlen[1]):

	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
$C-N=C$	4.03	4.10	0.16	0.25

Vergleicht man Tabelle 3 mit Tabelle 2, so sieht man, dass Oxazole und Isoxazole sich spektrochemisch ähnlich sind. Aus den Konstanten der untersuchten Dimethyloxazole ist zu entnehmen, dass das noch

1) Ber. **57**, 457 (1924).

Tabelle 3. Oxazole.

Nr.	Formel	t^{0}	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$ %	$E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha})$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	CH_3 . N . CH_3 O	15·3	95	0·931	1·414	— 1·16	— 1·24	— 14	—	— 1·25
2	CH_3 . N . CH_3 O	20·9	115	0·997	1·439	— 1·67	— 1·72	— 10	— 11	— 1·7
3	C_6H_5 . N O	16·3	221	1·114	1·560	— 0·17	— 0·06	+ 35	+ 30	— 0·05
4	C_6H_5 . N O	99·5	127 (14″)	[1·161]	[1·592]	+ *0·60*	+ *0·68*	+ *51*	—	+ 0·4
5	C_6H_5 . N . C_6H_5 O	99·5	—	[1·172]	[1·666]	+ *2·38*	+ *2·62*	+ *139*	—	+ 2·3
6	N O	20·0	185	1·175	1·559	— 0·55	— 0·55	+ 14	+ 16	— 0·55
7	N . CH_3 O	20·2	201	1·121	1·548	— 0·26	— 0·25	+ 20	+ 22	— 0·25
8	N CH_3 O	48·2	206	1·143	1·552	— *0·37*	— *0·37*	+ *19*	+ *19*	— 0·45
9	CH_3 . N . CH_3 O	17·5	218	1·086	1·544	+ 0·08	+ 0·12	+ 28	—	+ 0·1
10	N . CH_3 CH_3 O	20·2	220	1·094	1·545	— 0·10	— 0·07	+ 22	+ 23	— 0·05
11	CH_3 CH_3 . N . CH_3 O	21·6	120 (18″)	1·066	1·540	+ 0·06	+ 0·09	+ 27	+ 29	+ 0·1
12	N . Cl O	17·7	108 (25″)	1·343	1·566	— 0·64	— 0·63	+ 20	+ 21	— 0·65

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
13	[Benzoxazol-Ring] N, $.OC_2H_5$, O	20·2	102 (11″)	1·141	1·529	– 0·10	– 0·09	+ 18	—	– 0·1
14	[Benzoxazolon-Ring] $N.C_2H_5$, $=O$, O	18·8	300	1·187	1·549	+ 0·42	+ 0·44	+ 21	—	+ 0·45

unbekannte Oxazol selber ähnlich tiefe Depressionen besitzen wird wie das Isoxazol, die dann durch den Eintritt von Substituenten in bekannter Weise abgeschwächt werden. Anscheinend wirkt dabei Methyl in der *meso*-Stellung — die bei den Isoxazolen fehlt — kräftiger als an anderen Orten, doch lässt sich auf Grund des einen Beispiels (Nr. 1 und 2) nichts Sicheres darüber sagen, denn bei dem Unterschied, der zwischen dem 2- und dem 7-Methylbenzoxazol (Nr. 7 und 8) besteht, können andere Gründe mitsprechen.

Bemerkenswert ist, dass das 4- und das 5-Phenyloxazol (Nr. 3 und 4) sich spektrochemisch zueinander so verhalten, wie das γ- zum α-Phenylisoxazol, denn auch in diesem Fall hat das Isomere, in dem sich das Phenyl neben dem Stickstoff befindet, die niedrigeren $E\Sigma$-Werte. Sogar die Zahlenwerte stimmen hinsichtlich der Refraktion bei den entsprechenden Oxazol- und Isoxazolderivaten nahezu überein; in der Dispersion besteht allerdings die Übereinstimmung nur zwischen den Isomeren mit Nachbarstellung des Phenyls zum Sauerstoff.

Ungewöhnlich hoch sind die Exaltationen des 2,5-Diphenyloxazols (Nr. 5). Der Grund kann darin liegen, dass die beiden Phenylgruppen mit je einer Doppelbindung des Kerns eine „aktive“ Konjugation bilden und so das ganze Molekül zu einer gehäuften Konjugation wird, die wohl imstande sein könnte, derartige Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen hervorzurufen. Danach wären ähnliche Erscheinungen bei analog gebauten Heterocyclenen zu erwarten, was geprüft werden soll.

Über die Benzoxazole ist wenig zu bemerken. Dass die Anschweissung eines Benzolringes an den Oxazolring dessen starke Depressionen bis auf einen kleinen Rest in der Refraktion aufhebt, entspricht den Erfahrungen an ähnlichen bicyclischen Substanzen. Ebenso ist der Einfluss der eingetretenen Methylgruppen normal. Dass Chlor an Stelle von Methyl die Depressionen wieder etwas verstärkt, stimmt

mit den Beobachtungen in der Pyrazolgruppe überein. Es sei daran erinnert, dass man diesem Einfluss auch bei den Derivaten des Naphthalins und dessen Ringhomologen begegnet[1]; auch die Erscheinung, dass der Eintritt von Chlor im wesentlichen nur das Brechungsvermögen berührt, ist bei den genannten Verbindungen wiederholt beobachtet worden[1].

Die beiden letzten Verbindungen der Tabelle, den *O*- und den *N*-Äther des Benzoxazolons (Nr. 13 und 14), untersuchte man in der Hoffnung, aus ihrem spektrochemischen Verhalten einen Schluss auf die Konstitution ihrer Stammsubstanz ziehen zu können. Die Unterschiede in den $E\Sigma$-Werten der beiden Substanzen erwiesen sich jedoch als verhältnismässig gering, und da man überdies die Konstanten des freien Benzoxazolons wegen seines hohen Schmelzpunktes in einem Lösungsmittel hätte bestimmen müssen, war die mögliche Unsicherheit zu gross. Es wurde daher auf die Untersuchung der Stammsubstanz verzichtet.

IV. Thiazole und Isothiazole.

Bei der Berechnung der „theoretischen" Werte wurden für $^{C}-N=^{C}$ wieder die oben angegebenen Zahlen benutzt. Für den Schwefel verwendete man die seinerzeit mitgeteilten Äquivalente[2]:

	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
$S^<$	7·877	7·933	0·225	0·380

Im Molekül des β,γ-Benzisothiazols ist ein Stickstoffatom doppelt an Kohlenstoff und einfach an Schwefel gebunden. Da die optischen Äquivalente für ein derartiges Stickstoffatom noch unbekannt sind, half man sich mit der wahrscheinlichen Annahme, dass sie nur wenig von denen für $^{O}-N=^{C}$ abweichen werden, rechnete also mit folgenden Werten[3]:

	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
$^{S}-N=^{C}$	3·851	3·901	0·167	0·239

[1] Vgl. z. B. Auwers und Krollpfeiffer, Ann. d. Chemie **430**, 236, 251 (1923); Auwers und Kraul, Ann. d. Chemie **443**, 182 (1925).

[2] Journ. f. prakt. Chemie [2] **108**, 325, Anm. (1924).

[3] Ber. **57**, 456 (1924).

Tabelle 4. Thiazole und Isothiazole.

Nr.	Formel	Proz.-Gehalt	t^0	Siedepunkt i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	CH_3 . N . CH_3 S	100	20·3	143	1·057	1·509	− 1·36	− 1·39	− 5	− 6	− 1·4
2	N CH_3 . · CH_3 S	100	20·9	153	1·058	1·511	− 1·33	− 1·36	− 5	—	− 1·35
3	N . C_6H_5 S	100	21·2	136 (13″)	1·187	1·637	+ 0·10	+ 0·19	+ 54	—	+ 0·2
4	C_6H_5 . N S	100	57·0	173 (10″)	[1·214]	[1·643]	*+ 0·06*	*+ 0·10*	*+ 36*	—	± 0·0
5	C_6H_5 . S . C_6H_5 N	100	98·2	280 (11″)	[1·238]	[1·689]	*+ 0·98*	*+ 1·12*	*+ 75*	—	+ 0·85
		23·221	20·6	—	—	—	+ 1·06	+ 1·18	+ 73	—	+ 1·2
6	N S (benzokondensiert)	100	22·2	230	1·241	1·640	− 0·34	− 0·31	+ 22	+ 23	− 0·3
7	N . CH_3 S (benzokondensiert)	100	19·4	238	1·176	1·616	± 0·00	+ 0·03	+ 26	—	+ 0·05
8	CH_3 . N . CH_3 S (benzokondensiert)	100	19·3	262	1·140	1·606	+ 0·24	+ 0·28	+ 32	+ 32	+ 0·3
9	N . Cl S (benzokondensiert)	100	18·8	245	1·370	1·633	− 0·22	− 0·19	+ 27	+ 27	− 0·2
1	N S (benzokondensiert)	100	56·5	—	[1·256]	[1·642]	*− 0·14*	*− 0·10*	*+ 32*	—	− 0·2
2	S N (benzokondensiert)	100	19·2	235	1·241	1·661	+ 0·44	+ 0·58	+ 70	—	+ 0·6

Wie ein Vergleich von Tabelle 3 und 4 lehrt, sind nach dem bis jetzt vorliegenden Material die Thiazole spektrochemisch den Oxazolen recht ähnlich; die Analogie zwischen Sauerstoff- und Schwefel-

verbindungen, wie sie beispielsweise beim Cumaron und Thionaphthen und deren Derivaten festgestellt wurde[1]), kehrt also hier wieder. Leider konnte bis jetzt nur ein analog gebautes Paar von Phenyloxazolen und -thiazolen mit Erfolg untersucht werden (Tabelle 3, Nr. 3 und Tabelle 4, Nr. 4). Die $E\Sigma$-Werte dieser beiden Verbindungen stimmen vortrefflich überein. Die Untersuchung der zum Vergleich noch fehlenden Verbindungen aus beiden Gruppen stiess auf Schwierigkeiten, namentlich beim 2, 5-Diphenylthiazol, dessen Konstanten kennen zu lernen im Hinblick auf die sehr hohen Exaltationen des sauerstoffhaltigen Analogons von besonderem Interesse sein würde. Die Versuche sollen daher fortgesetzt werden.

Die beiden Benzisothiazole sind die schwefelhaltigen Gegenstücke zum Indoxazen (Tabelle 2, Nr. 10) und Anthranil (Tabelle 2, Nr. 11). Dem entspricht ihr spektrochemisches Verhalten, denn die $E\Sigma$-Werte der Refraktion stimmen bei den zusammengehörigen Verbindungen nahezu überein, und auch im Zerstreuungsvermögen ist die Ähnlichkeit trotz zahlenmässiger Abweichungen unverkennbar.

V. Imidazole.

Von dieser Körpergruppe haben wir selber nur einfache Vertreter untersucht. Zur Ergänzung unserer Beobachtungen fügen wir die Daten über einige N-Alkylbenzimidazole bei, die aus Bestimmungen von Brühl berechnet sind. Von einer Untersuchung der Benzimidazole mit freier Imidogruppe wurde vorläufig abgesehen, da diese Substanzen über 100° zu schmelzen pflegen.

Bei der Berechnung der „theoretischen“ Molrefraktionen und -dispersionen wurden für die Stickstoffatome die bekannten Werte für N^{II}, N^{III} und $^{C-}N^{=C}$ verwendet.

Tabelle 5. Imidazole.

Nr.	Formel	t^o	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	Imidazol (Ring mit N und NH)	100·9	256	[1·111]	[1·516]	*— 1·71*	*— 1·79*	*— 18*	—	— 1·5
2	CH_3-Imidazol (Ring mit N und NH)	14·3	263	1·037	1·505	— 1·32	— 1·37	— 13	—	— 1·35

[1]) Ann. d. Chemie **408**, 261 f. (1915); Journ. f. prakt. Chemie [2] **108**, 330 (1924).

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
3	N; $N.CH_3$	20·5	197	1·033	1·493	− 2·21	− 2·27	− 22	− 20	− 2·25
4	N; $N.C_3H_7$	19·6	223	0·970	1·480	− 1·71	− 1·76	− 19	− 17	− 1·75
5	N; $N.C_5H_{11}$	19·7	245	0·942	1·474	− 1·56	− 1·61	− 15	− 14	− 1·6
6	N; $.CH_3$; $N.CH_3$	16·1	205	0·997	1·489	− 1·78	− 1·84	− 19	—	− 1·85
7	N; $.CH_3$; $N.C_2H_5$	21·8	211	0·982	1·487	− 1·67	− 1·74	− 15	− 14	− 1·75
8	Cl; N; $N.CH_3$	19·1	202	1·252	1·511	− 1·63	− 1·68	− 18	− 16	− 1·7
9	Cl; N; $N.CH_3$	19·8	245	1·248	1·513	− 1·44	− 1·50	− 19	− 16	− 1·5
10	N; Cl; $.CH_3$; $N.C_2H_5$	17·5	215	1·139	1·499	− 1·22	− 1·25	− 14	− 12	− 1·25
11	$Cl.$; N; $.CH_3$; $N.C_2H_5$	16·3	260	1·157	1·501	− 1·52	− 1·56	− 15	—	− 1·55
12	N; $N.C_6H_5$	15·4	277	1·135	1·598	− 0·82	− 0·82	+ 8	+ 11	− 0·8
13	N; $N.CH_3$	17·1	273	1·126	1·600[1]	− 0·14	− 0·12	+ 21	+ 26	− 0·1[2]
14	N; $.CH_3$; $N.C_2H_5$	19·8	294	1·072	1·580[1]	+ 0·09	+ 0·11	+ 25	+ 29	+ 0·1
15	N; C_2H_5; $N.C_3H_7$	20·8	305	1·035	1·563[1]	+ 0·13	+ 0·16	+ 25	+ 28	+ 0·1

[1]) Werte für n_D^{20}. [2]) Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 390 f. (1897).

Zweierlei fällt bei einem Blick auf die Tabelle 5 sofort auf: die sehr starken Depressionen der monocyclischen Imidazole und die im allgemeinen bestehende Gleichförmigkeit der Zahlen, die vor allem im Zerstreuungsvermögen herrscht. Im Brechungsvermögen weichen allerdings einzelne Verbindungen vom Durchschnitt ab. Befremden könnten die aus dem Rahmen etwas herausfallenden $E\Sigma$-Werte des 1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazols (Nr. 10), da, wie oben gezeigt, Chlor bei den verwandten Pyrazolen meist im umgekehrten Sinne wirkt. Indessen lässt sich vorläufig noch nicht sagen, ob dies tatsächlich eine spezifische Wirkung des Chlors, oder nicht etwa nur die seiner Stellung ist. Hierüber würde man erst urteilen können, wenn die optischen Konstanten des entsprechend gebauten Dimethyläthylimidazols bekannt wären.

Die wesentlich geringeren Depressionen im Brechungsvermögen des N-Phenylimidazols (Nr. 12) und seine Überschüsse im Zerstreuungsvermögen sind, wie in analogen Fällen, eine Folge der Konjugation $\vdots\vdots\vdots N-C\lessdot$. Auch das optische Verhalten der Benzimidazole bedarf keiner Erläuterung.

Die im Verhältnis zu den $E\Sigma$-Werten der isomeren Pyrazole überraschend tiefen Depressionen der Imidazole legten die Frage nahe, ob etwa allgemein die Atomgruppierung $-C\lessdot^{N}_{N}$ derartige Erscheinungen hervorrufe. Die experimentelle Prüfung wurde leider dadurch erschwert, dass die einfachsten acyclischen Amidine entweder zu hoch schmelzen oder Eigenschaften besitzen, die sie für eine genaue spektrochemische Untersuchung wenig tauglich erscheinen lassen. Wir haben daher statt ihrer einige „Isuretine“ — Nr. 1 und 2 der folgenden Tabelle 6 — und „O-Alkylisoharnstoffe“ (Nr. 3 und 4) untersucht, in der freilich unsicheren Annahme, dass der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Gruppe OR das optische Verhalten nicht wesentlich verändern werde. Dazu kommen ein mehrfach alkyliertes Amidin (Nr. 5) und zwei hydrierte Imidazole, deren $E\Sigma$-Werte aus Brühlschen Beobachtungen abgeleitet wurden. Im Anschluss daran wurden noch das Cyanamid und einige seiner Alkylderivate, sowie ein alkyliertes Carbodiimid untersucht.

Für die meisten der in den genannten Verbindungen vorkommenden Stickstoffarten — N^{I}, N^{III}, ${}^{C-}N{}^{=C}$ und ${}^{O-}N{}^{=C}$ — sind die Atomrefraktionen und -dispersionen bekannt. Für ${}^{H-}N{}^{=C}$ hat Brühl[1]) aus einer Reihe von Imidoäthern Äquivalente abgeleitet; man weiss zwar

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 30, 32 (1912).

nicht, ob sie allgemein für — konjugationsfreie — Imidoverbindungen anwendbar sind, doch darf dies mit einiger Wahrscheinlichkeit als annähernd zutreffend vorausgesetzt werden. Wir haben einen Teil der Brühlschen Bestimmungen mit Hilfe der Eisenlohrschen Atomrefraktionen umgerechnet, auch seine Beobachtungen am Imidokohlensäureäthylester durch eigene Bestimmungen kontrolliert und sind dabei zu den folgenden Zahlen gekommen, die von den zum Vergleich beigefügten Brühlschen Werten nur wenig abweichen.

	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Brühlsche Werte	2·993	2·988	—	0·143
Neue Werte . .	3·038	3·065	0·088	0·132

Man sieht aus Tabelle 6, dass die mit den besprochenen Atomrefraktionen berechneten „theoretischen" und die gefundenen Werte der Molrefraktion und -dispersion bei den ersten vier Körpern ziemlich gut übereinstimmen, denn die sich ergebenden Exaltationen sind nur geringfügig. Wenn auch, wie oben dargelegt wurde, die Berechnung in diesen Fällen etwas unsicher ist, so geht aus den Zahlen doch jedenfalls hervor, dass in diesen einfachen acyclischen Amidinen oder amidinähnlichen Verbindungen die Gruppe $-C\leqslant^{N}_{N}$ keineswegs irgendwelchen starken optischen Effekt hervorruft. Diese Feststellung ist wichtig, weil im Gegensatz zu diesen Substanzen das Diäthylpropionamidin (Nr. 5) eine recht kräftige Depression des Brechungsvermögens aufweist.

Dieselbe Erscheinung kehrt bei den Cyanamiden wieder, denn der Eintritt von zwei Alkylen in das Molekül der Stammsubstanz verwandelt deren ausgesprochene Exaltation des Brechungsvermögens in eine deutliche Depression. Die Übergänge von $-C\leqslant^{NH}_{NH_2}$ in $-C\leqslant^{NH}_{NR_2}$ und von $C\leqslant^{N}_{NH_2}$ in $C\leqslant^{N}_{NR_2}$ sind also von der gleichen Änderung in den optischen Eigenschaften begleitet. Man darf dabei allerdings nicht übersehen, dass die negativen $E\Sigma$-Werte der alkylierten Verbindungen im wesentlichen dadurch bedingt sind, dass man bei der Berechnung der „theoretischen" Werte für das in ihren Molekülen enthaltene tertiäre Stickstoffatom die diesem gegenüber dem primären Stickstoff der Stammsubstanzen zukommenden höheren Atomrefraktionen benutzte. Man kann also die Erscheinung auch dadurch charakterisieren, dass

Tabelle 6. Amidine und Cyanamide.

Nr.	Formel	t^0	Siedep. in Grad	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	$CH\langle{}^{N.OCH_3}_{NH_2}$	20·2	157	1·049	1·463	+ 0·20	+ 0·22	+ 7	+ 18	+ 0·2
2	$CH\langle{}^{N.OC_7H_7}_{NH_2}$	100·7	—	[1·121]	[1·565]	+ 0·57	+ 0·59	+ 14	—	+ 0·3
3	$CH_3O.C\langle{}^{NH}_{NH_2}$	58·3	91 (14″)	[1·124]	[1·481]	+ 0·43	+ 0·45	+ 9	—	+ 0·35
4	$C_2H_5O.C\langle{}^{NH}_{NH_2}$	18·8	95 (15″)	1·056	1·472	+ 0·27	+ 0·28	+ 7	+ 11	+ 0·3
5	$C_2H_5.C\langle{}^{NH}_{N(C_2H_5)_2}$	14·8	83 (14″)	0·892	1·459	− 0·94	− 0·94	+ 3	+ 6	− 0·95
6	CH_2-N / $CH_2 \quad C.CH_3$ / NH	18·2	120 (65″)	—	—	− 0·71	− 0·76	—	+ 1	− 0·75[1]
7	CH_2-N / $CH_2 \quad C.C_3H_7$ / NH	17·0	214	0·961	1·486	− 0·74	− 0·77	± 0	+ 1	− 0·75[2]
1	$C\langle{}^{N}_{NH_2}$	57·0	—	[1·107]	[1·451]	+ 0·68	+ 0·69	+ 3	—	+ 0·55
2	$C\langle{}^{N}_{N(C_2H_5)_2}$	18·0	188	0·871	1·422	− 0·42	− 0·43	− 12	− 12	− 0·4
3	$C\langle{}^{N}_{N(C_3H_7)_2}$	21·5	95 (11″)	0·862	1·431	− 0·28	− 0·28	− 11	− 9	− 0·3
4	$C\langle{}^{N.C_3H_7}_{N.C_3H_7}$	23·0	72 (22″)	0·841	1·447	− 0·30	− 0·35	− 5	− 5	− 0·35[3]

man sagt: die Homologen weisen in diesen Fällen nicht die sonst den Verbindungen mit tertiärem Stickstoff eigentümliche Steigerung des Brechungsvermögens auf. Die Möglichkeit, dass die Beschaffenheit der Präparate oder Versuchsfehler hierbei eine Rolle spielen könnten, kommt unseres Erachtens nicht in Betracht, da zwei verschiedene

[1] In Alkohol. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 407 (1897).
[2] Homogen. Brühl, a. a. O., S. 390f.
[3] Brühl, a. a. O., S. 218f.

Präparate des Diäthylpropionamidins mit gleichem Ergebnis untersucht wurden, und die Beobachtungen an dieser Substanz mit den an den Dialkylcyanamiden gemachten in der Hauptsache übereinstimmen.

Diese unerwartete Unregelmässigkeit erschwert den Vergleich zwischen den acyclischen und den cyclischen Amidinen. Denn man kann darnach z. B. die bei den Dihydroimidazolen (Nr. 6 und 7) auftretenden Depressionen nicht ohne weiteres auf Rechnung des Ringschlusses setzen, da auch diese Substanzen nicht mehr die ursprüngliche Gruppe $-C{<}^{NH}_{NH_2}$ enthalten, und man nicht weiss, wieweit die eingetretenen Veränderungen dieser Gruppe sich optisch auswirken. Anders ist es jedoch bei dem Übergang von den Dihydroderivaten zu den Imidazolen selber. Denn hierbei bleibt der stickstoffhaltige Teil des Moleküls unverändert; es ist also klar, dass die starke Zunahme der Depression nur eine Folge des veränderten Sättigungszustands des Moleküls sein kann.

Es ist jedoch notwendig, die $E\Sigma$-Werte der Imidazole noch unter einem anderen Gesichtspunkt zu betrachten. Es war oben darauf hingewiesen worden, dass die Depressionen der Imidazole weit stärker sind als die der ähnlich gebauten Pyrazole, und es liegt nahe, hieraus den Schluss zu ziehen, dass dementsprechend die Spannungs- und Sättigungsverhältnisse in den beiden Ringsystemen wesentlich verschieden voneinander seien. Das wird tatsächlich bis zu einem gewissen Grade durch das chemische Verhalten der beiden Körpergruppen bewiesen, denn während die Pyrazole sehr beständige Verbindungen sind, wird der Ring des Imidazols unter Umständen, beispielsweise bei der Einwirkung von Säurechlorid und Lauge, mit grösster Leichtigkeit gespaltet. Angesichts dieser Sachlage ist man etwas überrascht, zu finden, dass das beobachtete Brechungs- und Zerstreuungsvermögen analog gebauter Pyrazole und Imidazole in vielen Fällen nahezu gleich ist, wie folgende Beispiele zeigen:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Pyrazol	18·76	18·90	0·45
Imidazol.	18·64	18·77	0·45
1-Methylpyrazol . . .	23·27	23·43	0·54
1-Methylimidazol. . .	22·92	23·08	0·52
1, 5-Dimethylpyrazol .	27·71	27·89	0·62
1, 2-Dimethylimidazol .	27·62	27·79	0·60

Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich aus der Art, wie die „theoretischen“ Molrefraktionen und -dispersionen dieser Körper berechnet wurden. An acyclischen Verbindungen war festgestellt worden, dass in ihnen dem Stickstoff in den beiden Bindungsformen $^{C}-N=^{C}$ und $^{N}-N=^{C}$ verschiedene Äquivalente zukommen, nämlich:

	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
$C-N=C$	4·03	4·10	0·16	0·25
$N-N=C$	3·40	3·46	0·19	0·34

Diese Verschiedenheit verschwindet durch den Ringschluss; eine Tatsache, die an sich bemerkenswert ist, gleichzeitig aber von neuem beweist, wie ausserordentlich verwickelt die spektrochemischen Verhältnisse bei den stickstoffhaltigen Verbindungen sind, und wie man neben weitgehenden Analogien unerwartete Verschiedenheiten findet.

Die Untersuchung des Cyanamids und seiner Alkylderivate unternahm man in der Hoffnung, aus dem optischen Verhalten dieser Körper vielleicht einen Schluss auf die umstrittene Struktur der Stammsubstanz ziehen zu können, denn ein Carbodiimid $HN=C=NH$ müsste theoretisch ein höheres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen als ein echtes Cyanamid, $H_2N-C\equiv N$. Dass dieser Unterschied tatsächlich besteht, erkennt man an den Dialkylderivaten, bei denen diese Isomerie verwirklicht ist. So wurden beispielsweise für die beiden Dipropylderivate folgende Werte gefunden:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$N\equiv C-N(C_3H_7)_2$	37·70	37·89	0·61	0·97
$C_3H_7N=C=NC_3H_7$	39·86	40·09	0·77	1·23

Berechnet man aus den Beobachtungen am Cyanamid die EM- und $E\Sigma$-Werte für die beiden möglichen Formeln, so erhält man folgende Zahlenreihen:

	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$
Ber. für $N\equiv C-NH_2$	+ 0·28	+ 0·29	+ 0·01
Ber. für $HN=C=NH$	− 0·44	− 0·46	− 0·06

		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
Ber. für	$N{\equiv}C{-}NH_2$	+ 0·68	+ 0·69	+ 3%
	$HN{=}C{=}NH$	— 1·03	— 1·09	— 22%

Wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, dass bei einer solchen Stammsubstanz, deren Struktur auf jeden Fall eigenartig ist, das optische Verhalten von den gewöhnlichen Regeln abweicht, und man daher bei der Bewertung der Beobachtungsdaten doppelt vorsichtig sein muss, so sprechen doch die Zahlen entschieden zugunsten der Amidformel. Der verhältnismässig kleine Überschuss im Brechungsvermögen kann sehr wohl, wie in anderen Fällen, durch den Zutritt des ungesättigten Stickstoffs mit seinen Restvalenzen an eine mehrfache Bindung bedingt sein. Dagegen lässt sich für die Depressionen, die sich für die Diimidformel ergeben, kein einleuchtender Grund finden, da „Kumulierung" von mehrfachen Bindungen, falls sie sich überhaupt wirksam erweist, eher Exaltationen als das Gegenteil hervorruft[1]. Ein sicherer Schluss ist, wie ausdrücklich betont sei, wegen der Verschiedenartigkeit der in Betracht kommenden Elemente und der Eigenart der Verhältnisse nicht möglich, aber ein Wahrscheinlichkeitsargument für die unsymmetrische Formel des Cyanamids darf man in den gefundenen Zahlen doch erblicken. Die Frage, ob etwa im Schmelzfluss dem Amid mehr oder weniger Diimid beigemengt sei, bleibt natürlich offen.

Im Rückblick auf die in dieser Arbeit besprochenen Tatsachen und Schlüsse sei kurz noch folgendes bemerkt: Bei all den untersuchten Arten ungesättigter heterocyclischer Verbindungen kehrt stets die bekannte Erscheinung wieder, dass durch den Ringschluss Brechungs- und Zerstreuungsvermögen vermindert werden, und zwar so stark, dass nicht einmal die gewöhnliche optische Wirkung von Doppelbindungen, geschweige denn die ihrer Konjugation in der Molrefraktion und -dispersion zum Ausdruck kommt. Es ist dies eine der am besten begründeten spektrochemischen Tatsachen. Ebenso ist von neuem bestätigt worden, dass die Depressionen solcher Substanzen durch Substituenten, je nach deren Natur, geschwächt oder in Exaltationen verwandelt werden können; dass also „störende" Substituenten in diesen Ringsystemen die umgekehrte Rolle spielen wie bei acyclischen Kör-

[1]) Ber. **51**, 1124 (1918).

pern. Die Grundlinien der gesetzmässigen Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten sind daher überall vorhanden.

Andererseits ist nicht zu verkennen, dass die zuerst von Brühl klar erkannte Empfindlichkeit des Stickstoffs in optischer Hinsicht eine mitunter fast verwirrende Mannigfaltigkeit der Erscheinungen hervorruft, so dass die Zusammenhänge nicht immer leicht zu erkennen sind. Mit den im vorstehenden mehrfach angedeuteten Schwierigkeiten hinsichtlich der Berechnung der „theoretischen“ Molrefraktionen und -dispersionen kommt auch in die $E\Sigma$-Werte eine gewisse Unsicherheit hinein, und in manchen Fällen ist es daher empfehlenswert, die Molrefraktionen von Heterocyclenen unmittelbar miteinander zu vergleichen. Dass durch diese Umstände die praktische Verwertung der Spektrochemie beeinträchtigt wird, liegt auf der Hand. Während es im Bereich der aliphatischen Substanzen in der Regel genügt, einige wenige Vertreter einer Körpergruppe zu untersuchen, um ein klares Bild von den optischen Verhältnissen der ganzen Klasse zu gewinnen, gehört bei den cyclischen und namentlich den heterocyclischen Verbindungen meist ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial dazu, um ein sicheres Urteil über die herrschenden Gesetzmässigkeiten zu ermöglichen. Ein Beispiel hierfür bieten die Pyrazole. Anfangs schienen der spektrochemischen Konstitutionsbestimmung in dieser Gruppe enge Grenzen gezogen zu sein, aber nach Untersuchung einer grossen Zahl von Pyrazolderivaten stellte es sich doch heraus, dass die Methode in weiterem Umfang anwendbar ist und voraussichtlich noch mehr nutzbar gemacht werden kann. Wieweit man in diesen Bemühungen fortfahren soll, wird im einzelnen davon abhängen, ob genügend einfache und sichere chemische Methoden zur Feststellung der Struktur vorhanden sind, oder ob es an solchen fehlt; nur im letzteren Fall besteht ein praktisches Interesse daran, die Spektrochemie auch auf diesem Gebiet weiter auszubauen.

Beobachtungsmaterial.

Hinsichtlich der Präparate und der Daten gelten die in der vorhergehenden Arbeit gemachten Vorbemerkungen, auf die daher verwiesen sei. Die Tabellen enthalten nur die neuen Bestimmungen; die Numerierung entspricht der Zählung in den Tabellen des theoretischen Teils.

Für freundliche Überlassung von Präparaten sagen wir den Herren Stollé, Wallach und Windaus sowie der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt besten Dank.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^o	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	I. Pyrazole.						
2	1, 5-Dimethylpyrazol[1])	$C_5H_8N^{II}\ N{-}N{=}C\ F$	96·08	15·75	0·9837	1·47827	1·48195
				16·9	0·9813	1·47875	1·48243
3	1, 3-Dimethylpyrazol[1])	$C_5H_8N^{II}\ N{-}N{=}C\ F$	96·08	17·1	0·9561	1·46878	1·47228
4	1-Äthyl-5-methylpyrazol[1])	$C_6H_{10}N^{II}\ N{-}N{=}C\ F$	110·10	13·3	0·9584	1·47444	1·47795
				18·0	0·9530	1·47162	1·47502
5	1-Äthyl-3-methylpyrazol[1])	$C_6H_{10}N^{II}\ N{-}N{=}C\ F$	110·10	16·2	0·9389	1·46571	1·46922
6	1-Benzyl-5-methylpyrazol[2])	$C_{11}H_{12}N^{II}\ N{-}N{=}C\ F_4$	172·12	16·4	1·0650	1·55247	1·55732
7	1-Benzyl-3-methylpyrazol[2])	$C_{11}H_{12}N^{II}\ N{-}N{=}C\ F_4$	172·12	16·5	1·0527	1·54808	1·55334
19	1, 5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäuremethylester[1])	$C_7H_{10}O^{<}O''N^{II}\ N{-}N{=}C\ F$	154·10	99·8	*1·0775*	*1·46890*	*1·47283*
20	1, 3-Dimethylpyrazol-5-carbonsäuremethylester[1])	$C_7H_{10}O^{<}O''N^{II}\ N{-}N{=}C\ F$	154·10	12·85	1·1151	1·48854	1·49271
21	1-Äthyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester[1])	$C_9H_{14}O^{<}O''N^{II}\ N{-}N{=}C\ F$	182·13	20·2	1·0790	1·48838	1·49225
22	1-Äthyl-3-methylpyrazol-			21·8	1·0776	1·48743	1·49130
	5-carbonsäureäthylester[1])	$C_9H_{14}O^{<}O''N^{II}\ N{-}N{=}C\ F$	182·13	19·7	1·0403	1·47320	1·47709
23	1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester[2])	$C_{14}H_{16}O^{<}O''N^{II}\ N{-}N{=}C\ F_4$	244·15	15·6	1·1293	1·54567	1·55070
24	1-Benzyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäureäthylester[2])	$C_{14}H_{16}O^{<}O''N^{II}\ N{-}N{=}C\ F_4$	244·15	15·4	1·1150	1·53772	1·54294
25	3 (5)-Methylpyrazol-*N*-carbonsäureäthylester[3])	$C_7H_{10}O^{<}O''\ N{-}N{=}C\ N{-}CO\ F$	154·10	12·9	1·1081	1·48124	1·48507
26	*N*-Acetyl-3 (5)-methylpyrazol[3])	$C_6H_8O''\ N{-}N{=}C\ N{-}CO\ F$	124·08	17·3	1·0746	1·48910	1·49346
27	*N*-Benzoyl-3 (5)-methylpyrazol[3])	$C_{11}H_{10}O''\ N{-}N{=}C\ N{-}CO\ F_4$	186·10	15·4	1·1500	1·57627	1·58317
28	3, 5-Dimethylpyrazol-*N*-carbonsäureäthylester[3])	$C_8H_{12}O^{<}O''\ N{-}N{=}C\ N{-}CO\ F$	168·12	12·4	1·0873	1·48075	1·48447
29	*N*-Acetyl-3, 5-methyl-chlorpyrazol[4])	$C_6H_7O''\ N{-}N{=}C\ N{-}CO\ Cl\ F$	158·53	16·4	1·2409	1·50766	1·51198
				14·5	1·2448	1·50874	1·51315
				16·9	1·2404	1·50806	1·51253
30	*N*-Benzoyl-3, 5-methyl-chlorpyrazol[4])	$C_{11}H_9O''\ N{-}N{=}C\ N{-}CO\ Cl\ F_4$	220·55	57·3	*1·2225*	*1·56544*	*1·57184*
32	1-Phenyl-5-methylpyrazol	$C_{10}H_{10}N^{II}\ N{-}N{=}C\ F_4$	158·10	15·4	1·0833	1·57900	1·58571
33	1-Phenyl-3-methylpyrazol	$C_{10}H_{10}N^{II}\ N{-}N{=}C\ F_4$	158·10	55·5	*1·0444*	*1·57103*	*1·57834*
38	1-Methyl-5-phenylpyrazol[5])	$C_{10}H_{10}N^{II}\ N{-}N{=}C\ F_4$	158·10	14·5	1·0968	1·58038	1·58681
				16·2	1·0950	1·58129	1·58773
39	1-Methyl-3-phenylpyrazol[5])	$C_{10}H_{10}N^{II}\ N{-}N{=}C\ F_4$	158·10	100·5	*1·0224*	*1·55394*	*1·56074*

[1]) Präparate von Herrn H. Hollmann, Ber. **59**, 604 ff. (1926). [2]) Desgl., Ber. **59**, 1292 f. (1926). H. Mauss, Journ. f. prakt. Chemie [2] **110**, 232—234 (1925). [5]) Nach W. Schmidt, Ber. **58**, Abspaltung von Kohlendioxyd aus den Methylphenylpyrazol-3- und 5-carbonsäuren dargestellt und stimmungen an diesen Präparaten sind daher an die Stelle der früheren Beobachtungen [Ann. d. Chemie

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
						I. Pyrazole.							
1·49070	1·49813	28·36	27·66	28·58	27·84	0·72	0·61	1·17	0·98	— 0·70	— 0·74	— 0·11	— 0·19 [6]
1·49120	1·49708		27·75		27·93		0·62		—	— 0·61	— 0·65	— 0·10	— [6]
1·48088	1·48852	28·36	27·98	28·58	28·15	0·72	0·61	1·17	1·00	— 0·38	— 0·43	— 0·11	— 0·17 [6]
1·48632	1·49366	32·96	32·31	33·20	32·52	0·79	0·69	1·29	1·11	— 0·65	— 0·68	— 0·10	— 0·18 [6]
1·48332	1·49045		32·33		32·53		0·68		1·10	— 0·63	— 0·67	— 0·11	— 0·19
1·47742	1·48480	32·96	32·46	33·20	32·67	0·79	0·70	1·29	1·14	— 0·50	— 0·53	— 0·09	— 0·15 [6]
1·56977	1·58065	52·27	51·68	52·69	52·05	1·37	1·33	2·23	2·15	— 0·59	— 0·64	— 0·04	— 0·08 [6]
1·56549	1·57633	52·27	51·94	52·69	52·35	1·37	1·35	2·23	2·19	— 0·33	— 0·34	— 0·02	— 0·04 [6]
1·48202	—	39·20	*39·82*	39·47	*40·11*	0·89	*0·95*	1·44	—	+ *0·62*	+ *0·64*	+ *0·06*	— [6]
1·50325	1·51284	39·20	39·85	39·47	40·14	0·89	1·02	1·44	1·68	+ 0·65	+ 0·67	+ 0·13	+ 0·24 [6]
1·50166	1·50984	48·40	48·66	48·71	48·99	1·03	1·13	1·67	1·81	+ 0·26	+ 0·28	+ 0·10	+ 0·14
1·50082	1·50882		48·65		48·97		1·13		1·80	+ 0·25	+ 0·26	+ 0·10	+ 0·13
1·48664	1·49498	48·40	49·13	48·71	49·48	1·03	1·19	1·67	1·92	+ 0·73	+ 0·77	+ 0·16	+ 0·25
1·56284	1·57380	67·71	68·42	68·20	68·95	1·61	1·78	2·61	2·90	+ 0·71	+ 0·75	+ 0·17	+ 0·29 [6]
1·55520	1·56634	67·71	68·46	68·20	69·02	1·61	1·84	2·61	3·01	+ 0·75	+ 0·87	+ 0·23	+ 0·40 [6]
1·49436	—	38·95	39·59	39·22	39·86	0·85	0·92	1·40	—	+ 0·64	+ 0·64	+ 0·07	—
1·50444	1·51422	33·10	33·33	33·35	33·58	0·82	0·89	1·36	1·44	+ 0·23	+ 0·23	+ 0·07	+ 0·08
1·60071	—	52·41	53·57	52·84	54·10	1·40	1·85	2·30	—	+ 1·16	+ 1·26	+ 0·45	—
1·49338	—	43·55	43·98	43·84	44·27	0·92	0·99	1·51	—	+ 0·43	+ 0·43	+ 0·07	—
1·52273	1·53221	37·94	38·06	38·22	38·33	0·90	0·95	1·50	1·54	+ 0·12	+ 0·11	+ 0·05	+ 0·04
1·52320	1·53371		38·01		38·29		0·91		1·56	+ 0·07	+ 0·07	+ 0·01	+ 0·06
1·52347	1·53310		38·10		38·38		0·97		1·57	+ 0·16	+ 0·16	+ 0·07	+ 0·07
1·58801	*1·60294*	57·25	*58·80*	57·71	*59·35*	1·48	*1·92*	2·44	*3·16*	+ *1·55*	+ *1·64*	+ *0·44*	+ *0·72*
1·60285	—	47·67	48·50	48·07	48·96	1·30	1·62	2·11	—	+ 0·83	+ 0·89	+ 0·32	— [7]
1·59571	—	47·67	*49·74*	48·07	*50·26*	1·30	*1·75*	2·11	—	+ *2·07*	+ *2·19*	+ *0·45*	— [7]
1·60312	—	47·67	48·00	48·07	48·43	1·30	1·52	2·11	—	+ 0·33	+ 0·36	+ 0·22	—
1·60412	1·61902		48·14		48·57		1·53		2·51	+ 0·47	+ 0·50	+ 0·23	+ 0·40 [8]
1·57803	—	47·67	*49·55*	48·07	*50·06*	1·30	*1·77*	2·11	—	+ *1·88*	+ *1·99*	+ *0·47*	— [8]

[3]) Nach Daniel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **110**, 254—257 (1925). [4]) Präparate von Herrn 539 f. (1925). [6]) Bestimmungen von Herrn H. Hollmann. [7]) Diese Präparate wurden durch durften als besonders rein angesehen werden. Die — von Herrn Dr. Mauss herrührenden — Be- **437**, 50 ff. (1924)] gesetzt worden. [8]) Weitere Bestimmungen siehe Ber. **58**, 539 f. (1925).

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	I. Pyrazole.						
41	1, 3-Dimethyl-5-phenylpyrazol[1])	$C_{11}H_{12}N''N-N=C F_4$	172·12	15·5	1·0656	1·57397	1·58035
42	1, 5-Dimethyl-3-phenylpyrazol[1])	$C_{11}H_{12}N''N-N=C F_4$	172·12	15·8	1·0780	1·58906	1·59618
43	1-Äthyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazol[1])	$C_{12}H_{14}N''N-N=C F_4$	186·13	20·3	1·0333	1·55646	1·56226
44	1-Äthyl-5-methyl-3-phenyl-pyrazol[1])	$C_{12}H_{14}N''N-N=C F_4$	186·13	20·7	1·0474	1·57456	1·58122
45	3, 5-Methylphenylpyrazol-*N*-carbonsäuremethylester[1])	$C_{12}H_{12}O^{<}O''N-N=C$ $N-CO F_4$	216·12	100·0	*1·1170*	*1·54839*	*1·55504*
46	3, 5-Methylphenylpyrazol-*N*-carbonsäureäthylester[1])	$C_{13}H_{14}O^{<}O''N-N=C$ $N-CO F_4$	230·13	100·3	*1·0836*	*1·53672*	*1·54300*
47	1-Methyl-3-chlor-5-phenyl-pyrazol[2])	$C_{10}H_9N''N-N=C\,Cl F_4$	192·55	100·1	*1·1582*	*1·54954*	*1·55469*
				100·2	*1·1604*	*1·54954*	*1·55549*
48	1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol[2])	$C_{10}H_9N''N-N=C\,Cl F_4$	192·55	100·2	*1·1591*	*1·55781*	*1·56432*
49	1-Äthyl-3-chlor-5-phenylpyrazol[2])	$C_{11}H_{11}N''N-N=C\,Cl F_4$	206·57	21·8	1·1681	1·57028	1·57633
50	1-Äthyl-5-chlor-3-phenylpyrazol[2])	$C_{11}H_{11}N''N-N=C\,Cl F_4$	206·57	21·9	1·1666	1·57714	1·58368
51	1-Benzyl-3-chlor-5-phenyl-pyrazol[2])	$C_{16}H_{13}N''N-N=C\,Cl F_7$	268·58	99·5	*1·1517*	*1·57172*	*1·57773*
52	1-Benzyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol[2])	$C_{16}H_{13}N''N\ N=C\,Cl F_7$	268·58	99·6	*1·1496*	*1·57983*	*1·58662*
53	1-Acetyl-3-chlor-5-phenyl-pyrazol[2])	$C_{11}H_9O''N-N=C N-CO Cl F_4$	220·55	99·9	*1·1841*	*1·55003*	*1·55628*
54	1-Acetyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol[2])	$C_{11}H_9O''N-N=C N-CO Cl F_4$	220·55	99·9	*1·1919*	*1·55844*	*1·56520*
55	*N*-Benzoyl-3, 5-chlorphenyl-pyrazol[2])	$C_{16}H_{11}O''N-N-C N-CO Cl F_7$	282·57	100·6	*1·2036*	*1·59646*	*1·60452*
56	1, 5-Diphenylpyrazol[3])	$C_{15}H_{12}N''N-N=C F_7$	220·12	100·0	*1·0696*	*1·58924*	*1·59681*
				100·8	*1·0707*	*1·58779*	*1·59518*
57	1, 3-Diphenylpyrazol[3])	$C_{15}H_{12}N''N-N=C F_7$	220·12	100·7	*1·0794*	*1·61294*	*1·62264*
58	1, 5-Diphenyl-3-methylpyrazol[4])	$C_{16}H_{14}N''N-N=C F_7$	234·14	101·2	*1·0436*	*1·57966*	*1·58690*
59	1, 3-Diphenyl-5-methylpyrazol[4])	$C_{16}H_{14}N''N-N=C F_7$	234·14	99·0	*1·0650*	*1·59891*	*1·60705*
60	3, 5-Diphenyl-1-methylpyrazol[5])	$C_{16}H_{14}N''N-N=C F_7$	234·14	100·6	*1·0664*	*1·60019*	*1·60826*
	II. Oxazole und Isoxazole.						
1	2, 4-Dimethyloxazol[6])	$C_5H_7O^{<}C-N=C F$	97·07	15·3	0·9352	1·41399	1·41656
2	2, 5-Dimethyloxazol[7])	$C_5H_8O^{<}C-N=C F$	97·07	20·9	0·9958	1·43529	1·43847

[1]) Präparate von Herrn H. Stuhlmann, Ber. **59**, 1048 ff. (1926). [2]) Präparate von Herrn
von Herrn H. Stuhlmann, a. a. O. [5]) 3, 5-Diphenylpyrazol wurde mit Methyljodid im
(16°, 746 mm). — $C_{16}H_{14}N_2$. Ber. N 12·0. Gef. N 12·0. [6]) Nach Schuftan, Ber. **28**, 3070
pfeiffer. [9]) Bestimmungen von Herrn Dr. Mauss.

n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
							I. Pyrazole.						
1·59642	1·61132	52·27	53·30	52·69	53·78	1·37	1·69	2·23	2·80	+ 1·03	+ 1·09	+ 0·32	+ 0·57
1·61416	1·63089	52·27	53·81	52·69	54·34	1·37	1·85	2·23	3·06	+ 1·54	+ 1·65	+ 0·48	+ 0·83
1·57675	—	56·87	57·94	57·31	58·44	1·45	1·73	2·34	—	+ 1·07	+ 1·13	+ 0·28	—
1·59827	—	56·87	58·69	57·31	59·24	1·45	1·96	2·34	—	+ 1·82	+ 1·93	+ 0·51	—
1·57156	—	58·65	*61·49*	59·10	*62·10*	1·48	*2·13*	2·43	—	*+ 2·84*	*+ 3·00*	*+ 0·65*	—
1·55847	—	63·24	*66·30*	63·72	*66·94*	1·55	*2·22*	2·55	—	*+ 3·06*	*+ 3·22*	*+ 0·67*	—
1·57069	—	52·51	*52·93*	52·94	*53·34*	1·39	*1·67*	2·25	—	*+ 0·42*	*+ 0·40*	*+ 0·28*	—
1·57026	—		*52·82*		*53·30*		*1·64*		—	*+ 0·31*	*+ 0·36*	*+ 0·25*	—
1·58061	*1·59569*	52·51	*53·54*	52·94	*54·06*	1·39	*1·79*	2·25	*2·96*	*+ 1·03*	*+ 1·12*	*+ 0·40*	*+ 0·71*
1·59140	1·60478	57·11	58·04	57·55	58·55	1·46	1·75	2·37	2·85	+ 0·93	+ 1·00	+ 0·29	+ 0·48
1·59999	1·61504	57·11	58·69	57·55	59·23	1·46	1·88	2·37	3·10	+ 1·58	+ 1·68	+ 0·42	+ 0·73
1·59294	—	76·42	*76·70*	77·04	*77·36*	2·04	*2·32*	3·31	—	*+ 0·28*	*+ 0·32*	*+ 0·28*	—
1·60356	—	76·42	*77·74*	77·04	*78·47*	2·04	*2·57*	3·31	—	*+ 1·32*	*+ 1·43*	*+ 0·53*	—
1·57205	—	57·25	*59·34*	57·71	*59·90*	1·48	*1·95*	2·44	—	*+ 2·09*	*+ 2·19*	*+ 0·47*	— [8]
1·58259	—	57·25	*59·70*	57·71	*60·29*	1·48	*2·11*	2·44	—	*+ 2·45*	*+ 2·58*	*+ 0·63*	— [8]
1·62474	—	76·56	*79·93*	77·20	*80·81*	2·07	*3·04*	3·38	—	*+ 3·37*	*+ 3·61*	*+ 0·97*	—
1·61542	—	66·98	*69·38*	67·56	*70·10*	1·89	*2·48*	3·05	—	*+ 2·40*	*+ 2·54*	*+ 0·59*	—
1·61390	—		*69·17*		*69·87*		*2·47*		—	*+ 2·19*	*+ 2·31*	*+ 0·58*	—
1·64779	—	66·98	*70·98*	67·56	*71·88*	1·89	*3·20*	3·05	—	*+ 4·00*	*+ 4·32*	*+ 1·31*	—
1·60537	—	71·58	*74·63*	72·18	*75·39*	1·96	*2·68*	3·17	—	*+ 3·05*	*+ 3·21*	*+ 0·72*	— [9]
1·62809	—	71·58	*75·10*	72·18	*75·93*	1·96	*2·93*	3·17	—	*+ 3·52*	*+ 3·75*	*+ 0·97*	— [9]
1·62894	—	71·58	*75·13*	72·18	*75·95*	1·96	*2·88*	3·17	—	*+ 3·55*	*+ 3·77*	*+ 0·92*	—
							II. Oxazole und Isoxazole.						
1·42335	1·43242	27·07	25·94	27·28	26·08	0·59	0·51	0·96	—	— 1·13	— 1·20	— 0·08	—
1·44568	1·45210	27·07	25·45	27·28	25·61	0·59	0·53	0·96	0·85	— 1·62	— 1·67	— 0·06	— 0·11

H. Mauss, a. a. O., S. 222—230. [3]) Nach W. Schmidt, a. a. O., S. 538—540. [4]) Präparate Rohr auf 100° erhitzt. Farblose Kristalle. Schmp.: 69°. Sp.$_{18}$: 223°. — 0·1061 g Sbst.: 11·2 cm³ N (1895). [7]) Nach Gabriel, Ber. **43**, 1287 (1910). [8]) Bestimmungen von Herrn Dr. Kroll-

Nr.	Name	Proz.-Gehalt	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	II. Oxazole und Isoxazole.							
3	4-Phenyloxazol[1]	—	$C_9H_7O{<}C{-}N{=}C\ F_4$	145·07	16·3	1·1180	1·55309	1·56162
4	5-Phenyloxazol[2]	—	$C_9H_7O{<}C{-}N{=}C\ F_4$	145·07	99·5	*1·0814*	*1·54857*	*1·55593*
5	2, 5-Diphenyloxazol[3]	—	$C_{15}H_{11}O{<}C{-}N{=}C\ F_7$	221·10	99·5	*1·0906*	*1·61990*	*1·63209*
					99·4	*1·0940*	*1·61651*	*1·62821*
6	Benzoxazol[4]	—	$C_7H_5O{<}C{-}N{-}C\ F_3$	119·05	20·0	1·1754	1·55348	1·55941
7	2-Methylbenzoxazol[5]	—	$C_8H_7O{<}C{-}N{-}C\ F_3$	133·07	20·2	1·1211	1·54162	1·54739
8	7-Methylbenzoxazol[6]	—	$C_8H_7O{<}C{-}N{=}C\ F_3$	133·07	48·2	*1·1124*	*1·53404*	*1·53944*
9	2,5-Dimethylbenzoxazol[7]	—	$C_9H_9O{<}C{-}N{=}C\ F_3$	147·08	17·5	1·0880	1·53966	1·54542
10	2, 7-Dimethylbenzoxazol[8]	—	$C_9H_9O{<}C{-}N{=}C\ F_3$	147·08	20·2	1·0938	1·53916	1·54462
11	2, 4, 6-Trimethylbenzoxazol[9]	—	$C_{10}H_{11}O{<}C{-}N{-}C\ F_3$	161·10	21·6	1·0651	1·53366	1·53902
					22·2	1·0656	1·53341	1·53878
12	2-Chlorbenzoxazol[10]	—	$C_7H_4O{<}C{-}N{=}C\,Cl\ F_3$	153·50	17·7	1·3453	1·56087	1·56690
13	2-Äthoxybenzoxazol[11]	—	$C_9H_9O_2{<}C{-}N{=}C\ F_3$	163·08	20·2	1·1407	1·52403	1·52913
14	Benzoxazolon-*N*-äthyläther[12]	—	$C_9H_9O{<}O''N{-}CO\ F_3$	163·08	18·8	1·1881	1·54375	1·54915
8	3-Methyl-5-phenylisoxazol[13]	—	$C_{10}H_9O{<}O{-}N{=}C\ F_4$	159·08	99·2	*1·0403*	*1·53603*	*1·54255*
9	5-Methyl-3-phenylisoxazol[14]	—	$C_{10}H_9O{<}O{-}N{=}C\ F_4$	159·08	99·3	*1·0433*	*1·52585*	*1·53134*
	Thiazole und Isothiazole.							
1	2, 4-Dimethylthiazol[15]	100	$C_5H_7C{-}N{=}CS{<}F$	113·13	20·3	1·0562	1·50465	1·50917
2	2, 5-Dimethylthiazol[16]	100	$C_5H_7C{-}N{=}CS{<}F$	113·13	20·9	1·0570	1·50595	1·51017
3	2-Phenylthiazol[17]	100	$C_9H_7C{-}N{=}CS{<}F_4$	161·14	21·6	1·1854	1·62683	1·63609
					20·8	1·1859	1·62700	1·63635
4	4-Phenylthiazol[18]	100	$C_9H_7C{-}N{=}CS{<}F_4$	161·14	57·0	*1·1749*	*1·61878*	*1·62669*
5	2, 4-Diphenylthiazol[19]	100	$C_{15}H_{11}C{-}N{=}CS{<}F_7$	237·16	98·2	*1·1554*	*1·64311*	*1·65341*
		23·221			20·6	1·1175	1·63076	1·63998
		17·851			20·9	1·1120	1·62709	1·63617
	Chinolin	100			20·6	1·0937	1·61752	1·62632
6	Benzthiazol[20]	100	$C_7H_5C{-}N{=}C\,S{<}F_3$	135·12	22·2	1·2384	1·63086	1·63853
7	2-Methylbenzthiazol[21]	100	$C_8H_7C{-}N{=}C\,S{<}F_3$	149·14	19·4	1·1763	1·60918	1·61640
8	2, 6-Dimethylbenzthiazol[22]	100	$C_9H_9C{-}N{=}C\,S{<}F_3$	163·14	19·3	1·1403	1.59930	1·60619
9	2-Chlorbenzthiazol[23]	100	$C_7H_4C{-}N{-}C\,ClS{<}F_3$	169·57	18·8	1·3715	1·62627	1·63379
1	α, β-Benzisothiazol[24]	100	$C_7H_5C{-}N{=}C\,S{<}F_3$	135·12	56·5	*1·2154*	*1·61798*	*1·62528*
2	β, γ-Benzisothiazol[25]	100	$C_7H_5O{-}N{=}C\,S{<}F_3$	135·12	19·2	1·2415	1·65064	1·66128

[1]) Nach Lewy, Ber. **20**, 2578 (1887). [2]) Nach Bachstez, Ber. **47**, 3165 (1914). (Präparat Ber. **10**, 1124 (1877). [5]) Nach Ladenburg, Ber. **9**, 1524 (1876). [6]) Nach A. W. Hof- (1925). [8]) Durch Destillation von salzsaurem *o*-Amino-*o*-kresol mit essigsaurem Natrium. [9]) Nach erste Präparat zersetzte sich beim Versuch, es unter gewöhnlichem Druck zu destillieren; das zweite **19**, 2655 (1886). [12]) Nach Bender, Ber. **19**, 2269, 2952 (1886). (Präparat von Herrn Lüdke.) [15]) Nach Hantzsch, Ann. d. Chemie **250**, 265 (1889). [16]) Nach Gabriel, Ber. **43**, 1287 (1910). 234 (1890). [18]) Nach Popp, Ann. d. Chemie **250**, 279 (1889). (Präparat von Herrn Kaysser.) und Krohn, Ber. **21**, 60 (1888). Wurde über das salzsaure Salz gereinigt. [21]) Nach P. Jacobson, mann, Ber. **12**, 1126 (1879). [24]) Präparat von Herrn R. Stollé [Ber. **58**, 2097 (1925)]. stimmungen von Herrn Dr. Jordan. [27]) Bestimmungen von Herrn Dr. Mauss.

n^t_β	n^t_γ	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
II. Oxazole und Isoxazole.													
1·57750	1·59104	41·77	41·53	42·14	42·06	1·11	1·50	1·78	2·32	— 0·24	— 0·08	+ 0·39	+ 0·54
1·57501	—	41·77	*42·64*	42·14	*43·12*	1·11	*1·68*	1·78	—	+ *0·87*	+ *0·98*	+ *57*	—
1·66671	—	65·68	*71·20*	66·24	*72·32*	1·76	*4·24*	2·84	—	+ *5·52*	+ *6·08*	+ *2·48*	—
1·66250	—		*70·67*		*71·75*		*4·16*		—	+ *4·99*	+ *5·51*	+ *2·40*	—
1·57406	1·58743	33·08	32·43	33·37	32·72	0·87	0·99	1·41	1·63	— 0·65	— 0·65	+ 0·12	+ 0·22
1·56150	1·57436	37·68	37·33	37·99	37·66	0·94	1·13	1·53	1·86	— 0·35	— 0·33	+ 0·19	+ 0·33
1·55354	*1·56574*	37·68	*37·19*	37·99	*37·50*	0·94	*1·12*	1·53	*1·82*	— *0·49*	— *0·49*	+ *0·18*	+ *0·29*
1·55974	—	42·27	42·39	42·60	42·77	1·02	1·31	1·64	—	+ 0·12	+ 0·17	+ 0·29	— [26]
1·55827	1·57045	42·27	42·13	42·60	42·49	1·02	1·24	1·64	2·02	— 0·14	— 0·11	+ 0·22	+ 0·38
1·55245	1·56455	46·87	46·99	47·22	47·38	1·09	1·37	1·75	2·25	+ 0·12	+ 0·16	+ 0·28	+ 0·50
1·55231	1·56440		46·95		47·34		1·38		2·25	+ 0·08	+ 0·12	+ 0·29	+ 0·50
1·58217	1·59568	37·92	36·94	38·23	37·27	0·96	1·15	1·55	1·87	— 0·98	— 0·96	+ 0·19	+ 0·32
1·54170	—	43·91	43·75	44·25	44·10	1·03	1·22	1·66	—	— 0·16	— 0·15	+ 0·19	—
1·56247	—	42·63	43·31	42·96	43·67	1·02	1·23	1·65	—	+ 0·68	+ 0·71	+ 0·21	—
1·55988	—	46·19	*47·68*	46·56	*48·17*	1·18	*1·76*	1·88	—	+ *1·49*	+ *1·61*	+ *0·58*	— [27]
1·54592	—	46·19	*46·79*	46·56	*47·20*	1·18	*1·49*	1·88	—	+ *0·60*	+ *0·64*	+ *0·31*	— [27]
Thiazole und Isothiazole.													
1·51930	1·52830	33·30	31·76	33·56	31·99	0·81	0·77	1·32	1·24	— 1·54	— 1·57	— 0·04	— 0·08
1·52059	—	33·30	31·80	33·56	32·02	0·81	0·77	1·32	—	— 1·50	— 1·54	— 0·04	—
1·66058	—	48·01	48·18	48·43	48·74	1·32	2·04	2·14	—	+ 0·17	+ 0·31	+ 0·72	—
1·66083	—		48·16		48·73		2·05		—	+ 0·15	+ 0·30	+ 0·73	—
1·64775	—	48·01	*48·10*	48·43	*48·59*	1·32	*1·79*	2·14	—	+ *0·09*	+ *0·16*	+ *0·47*	—
1·68126	—	71·92	*74·24*	72·53	*75·18*	1·97	*3·44*	3·20	—	+ *2·32*	+ *2·65*	+ *1·47*	—
1·66389	—		74·43		75·33		3·41		—	+ 2·51	+ 2·80	+ 1·44	—
1·65972	—		74·10		75·00		3·43		—	+ 2·18	+ 2·47	+ 1·46	—
1·64863	—												
1·65810	1·67588	39·32	38·86	39·66	39·24	1·09	1·33	1·77	2·18	— 0·46	— 0·42	+ 0·24	+ 0·41
1·63461	—	43·91	43·91	44·28	44·33	1·16	1·46	1·89	—	± 0·00	+ 0·05	+ 0·30	—
1·62398	1·63998	48·51	48·90	48·89	49·35	1·23	1·62	2·00	2·64	+ 0·39	+ 0·46	+ 0·39	+ 0·64
1·65297	1·67052	44·16	43·78	44·52	44·20	1·17	1·48	1·91	2·43	— 0·38	— 0·32	+ 0·31	+ 0·52
1·64668	—	39·14	*38·95*	39·46	*39·32*	1·09	*1·44*	1·76	—	— *0·19*	— *0·14*	+ *0·35*	—
1·68965	—	39·14	39·73	39·46	40·24	1·09	1·85	1·76	—	+ 0·59	+ 0·78	+ 0·76	—

von Herrn Heimke.) [3]) Nach E. Fischer, Ber. **29**, 207 (1896). [4]) Nach Ladenburg, mann und v. Möller, Ber. **14**, 570 (1881). [7]) Präparat von Herrn Dr. Jordan, Ber. **58**, 34 E. Borsche, Ber. **48**, 1710 (1915). [10]) Nach McCoy, Amer. Chem. Journ. **21**, 123 (1899). Das siedete unter einem Druck von **15** mm ohne Zersetzung bei 105°. [11]) Nach Sandmeyer, Ber. [13]) Nach Claisen und Lowman, Ber. **21**, **1149** (1888). [14]) Nach Claisen, Ber. **49**, 148 (1926). Wurde über das Pikrat (Schmp. **172°**) gereinigt. [17]) Nach Hubacher, Ann. d. Chemie **259**, Schmp.: 52°. [19]) Nach Hubacher, a. a. O., S. 237. Schmp.: 92° bis 93°. [20]) Nach Möhlau Ber. **19**, 1067 (1886). [22]) Nach Jacobson und Ney, Ber. **22**, 907 (1889). [23]) Nach A. W. Hof- [25]) Nach Gabriel und Posner, Ber. **28**, 1027 (1895). (Präparat von Herrn Dersch.) [26]) Be-

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^o	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	Imidazole.						
1	Imidazol[1]	$C_3H_4N^{II}$ $C{-}N{=}C$ F	68·05	100·9	*1·0303*	*1·47625*	*1·48006*
2	4 (5)-Methylimidazol[2]	$C_4H_6N^{II}$ $C{-}N{=}C$ F	82·07	14·3	1·0416	1·50367	1·50774
3	1-Methylimidazol[3]	$C_4H_6N^{III}$ $C{-}N{=}C$ F	82·07	20·5	1·0325	1·48856	1·49244
4	1-Propylimidazol[3]	$C_6H_{10}N^{III}$ $C{-}N{=}C$ F	110·10	19·6	0·9705	1·47671	1·48021
5	1-Isoamylimidazol[3]	$C_8H_{14}N^{III}$ $C{-}N{=}C$ F	138·13	19·7	0·9427	1·47114	1·47425
6	1, 2-Dimethylimidazol[4]	$C_5H_8N^{III}$ $C{-}N{=}C$ F	96·08	16·1	1·0000	1·48665	1·49024
7	1-Äthyl-2-methylimidazol[2]	$C_6H_{10}N^{III}$ $C{-}N{=}C$ F	110·10	21·8	0·9807	1·48301	1·48660
8	1-Methyl-5-chlorimidazol[5]	$C_4H_5N^{III}$ $C{-}N{=}C$ Cl F	116·52	20·5	1·2500	1·50630	1·51009
				17·7	1·2561	1·50783	1·51181
9	1-Methyl-4-chlorimidazol[6]	$C_4H_5N^{III}$ $C{-}N{=}C$ Cl F	116·52	19·8	1·2483	1·50930	1·51308
10	1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazol[5]	$C_6H_9N^{III}$ $C{-}N{=}C$ Cl F	144·55	19·8	1·1415	1·49519	1·49888
				15·1	1·1417	1·49759	1·50129
11	1-Äthyl-2-methyl-4-chlorimidazol[6]	$C_6H_9N^{III}$ $C{-}N{=}C$ Cl F	144·55	16·8	1·1598	1·49864	1·50223
12	1-Phenylimidazol	$C_9H_8N^{III}$ $C{-}N{=}C$ F_4	144·08	15·4	1·1397	1·59335	1·59999
	Amidine und Cyanamide.						
1	Methylisuretin[7]	$C_2H_6O^{<}N^{I}$ $O{-}N{=}C$	74·04	20·2	1·0488	1·45957	1·46329
2	Benzylisuretin[8]	$C_8H_{10}O^{<}N^{I}$ $O{-}N{=}C$ F_3	150·10	100·7	*1·0447*	*1·52367*	*1·52876*
3	*O*-Methylisoharnstoff[9]	$C_2H_6O^{<}N^{I}$ $H{-}N{=}C$	74·04	58·3	*1·0867*	*1·46057*	*1·46380*
4	*O*-Äthylisoharnstoff[9]	$C_3H_8O^{<}N^{I}$ $H{-}N{=}C$	88·08	18·8	1·0571	1·46878	1·47199
5	Diäthylpropionamidin[10]	$C_7H_{16}N^{III}$ $H{-}N{=}C$	128·15	14·8	0·8956	1·45777	1·46089
				14·5	0·8971	1·45797	1·46108
1	Cyanamid[11]	CH_2N^{I} $N{\equiv}C$	42·04	57·0	*1·0690*	*1·43498*	*1·43777*
				57·0	*1·0730*	*1·43498*	*1·43777*
2	Diäthylcyanamid[12]	$C_5H_{10}N^{III}$ $N{\equiv}C$	98·10	17·0	0·8738	1·42073	1·42308[14]
				18·9	0·8723	1·41954	1·42199
3	Dipropylcyanamid[12]	$C_7H_{14}N^{III}$ $N{\equiv}C$	126·13	24·4	0·8572	1·42744	1·42979[14]
				18·6	0·8637	1·42831	1·43071

[1]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum. [2]) Präparate aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.
Methylierung. [5]) Das jeweils erste Präparat stammte von Herrn Wallach; das jeweils zweite
[6]) Zu diesen Verbindungen gelangte man, indem man an die isomeren 5-Chlorderivate Methyl- bzw.
wieder zersetzte. — Vgl. Sarasin, Helv. **7**, 720 (1924). [7]) Isuretin wurde nach Nef [Ann. d.
und benzyliert. [8]) Nach Stieglitz und McKee, Ber. **33**, 1517 (1900). [9]) Das Hydrochlorid
McKee [Amer. Chem. Journ. **26**, 257 (1901)] gewonnen. (Präparat von Herrn Ufer.) [10]) Nach
Gold- und Silberscheideanstalt. [12]) Durch Umsetzung von Bromcyan mit Diäthyl- und
Siedepunkte besassen, in ihren sonstigen Konstanten aber von den Angaben Brühls abwichen.
Aminen, Cyankalium und Brom gewonnen wurden, nach einmaliger Destillation rein. [13]) Bestim-

Marburg, Chemisches Institut.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
Imidazole.													
1·48980	—	19·80	*18·64*	19·99	*18·77*	0·55	*0·45*	0·85	—	— *1·16*	— *1·22*	— *0·10*	—
1·51750	—	24·40	23·82	24·60	23·48	0·62	0·54	0·97	—	— 1·08	— 1·12	— 0·08	—
1·50157	1·50946	24·73	22·92	24·94	23·08	0·67	0·52	1·04	0·83	— 1·81	— 1·86	— 0·15	— 0·21
1·48829	1·49507	33·92	32·04	34·18	32·24	0·81	0·66	1·26	1·05	— 1·88	— 1·94	— 0·15	— 0·21
1·48205	1·48844	43·12	40·97	43·42	41·20	0·95	0·81	1·49	1·28	— 2·15	— 2·22	— 0·14	— 0·21
1·49926	—	29·33	27·62	29·56	27·79	0·74	0·60	1·15	—	— 1·71	— 1·77	— 0·14	—
1·49516	1·50221	33·92	32·06	34·18	32·27	0·81	0·69	1·26	1·08	— 1·86	— 1·91	— 0·12	— 0·18
1·51958	1·52766	29·57	27·71	29·81	27·88	0·75	0·61	1·17	0·99	— 1·86	— 1·93	— 0·14	— 0·18
1·52121	1·52920		27·64		27·83		0·62		0·98	— 1·93	— 1·98	— 0·13	— 0·19
1·52259	1·53076	29·57	27·89	29·81	28·06	0·75	0·61	1·17	0·98	— 1·68	— 1·75	— 0·14	— 0·19
1·50731	1·51476	38·77	36·94	39·05	37·17	0·89	0·76	1·40	1·23	— 1·83	— 1·88	— 0·13	— 0·17
1·50994	1·51727		37·09		37·32		0·77		1·23	— 1·68	— 1·73	— 0·12	— 0·17
1·51088	—	38·77	36·57	39·05	36·80	0·89	0·76	1·40	—	— 2·20	— 2·25	— 0·13	—
1·61650	1·63142	44·04	42·86	44·43	43·25	1·25	1·35	1·98	2·20	— 1·18	— 1·18	+ 0·13	+ 0·22
Amidine und Cyanamide.													
1·47203	1·47954	19·18	19·33	19·30	19·46	0·42	0·45	0·63	0·72	+ 0·15	+ 0·16	+ 0·03	+ 0·09
1·54125	—	43·08	*43·94*	43·41	*44·29*	1·08	*1·23*	1·69	—	+ *0·86*	+ *0·88*	+ *0·15*	—
1·47149	—	18·37	*18·69*	18·47	*18·80*	0·35	*0·38*	0·52	—	+ *0·32*	+ *0·33*	+ *0·03*	—
1·47940	1·48560	22·96	23·20	23·08	23·33	0·42	0·45	0·64	0·71	+ 0·24	+ 0·25	+ 0·03	+ 0·07
1·46845	1·47498	40·21	39·03	40·43	39·26	0·76	0·78	1·18	1·25	— 1·18	— 1·17	+ 0·02	+ 0·07
1·46864	1·47507		38·98		39·20		0·78		1·24	— 1·23	— 1·23	+ 0·02	+ 0·06
1·44446	—	9·96	*10·26*	10·01	*10·32*	0·19	*0·20*	0·27	—	+ *0·30*	+ *0·31*	+ *0·01*	—
1·44435	—		*10·22*		*10·28*		*0·19*		—	+ *0·26*	+ *0·27*	± *0·00*	—
1·42868	1·43293	28·85	28·45	29·00	28·59	0·54	0·47	0·82	0·72	— 0·40	— 0·41	— 0·07	— 0·10[13]
1·42760	1·43236		28·43		28·58		0·48		—	— 0·42	— 0·42	— 0·06	—
1·43537	1·44006	38·05	37·81	38·24	37·99	0·68	0·61	1·05	0·97	— 0·24	— 0·25	— 0·07	— 0·08[13]
1·43622	1·44096		37·60		37·78		0·60		0·96	— 0·45	— 0·46	— 0·08	— 0·09

[3]) Präparate von Herrn Wallach. [4]) Nach Jowett und Potter [Soc. **83**, 469 (1903)] durch
wurde nach den Vorschriften dieses Forschers [Ann. d. Chemie **184**, 34, 51 (1877)] dargestellt.
Äthyljodid anlagerte und die entstandenen quartären Salze durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt
Chemie **280**, 320 (1894)] dargestellt und nach Biddle [Ann. d. Chemie **310**, 3 f. (1900)] methyliert
wurde nach Stieglitz und Noble [Ber. **38**, 2243 (1905)] dargestellt, und die freie Base daraus nach
Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892, S. 119. [11]) Präparat von der Deutschen
Dipropylamin in ätherischer Lösung erhielt man Präparate, die zwar die in der Literatur angegebenen
Dagegen erwiesen sich Präparate, die nach McKee [Amer. Chem. Journ. **36**, 208 (1906)] aus den
mungen von Brühl. [14]) Werte für n_D^t.

Bemerkungen zu der Arbeit
von P. Günther und G. Wilcke:
Beiträge zur Röntgenspektroskopie. II.

Von

V. M. Goldschmidt.

(Eingegangen am 15. 4. 26.)

In mehreren Abhandlungen[1]) haben P. Günther und dessen Mitarbeiter eine Arbeitsweise der Röntgenspektralanalyse dargelegt und dieselbe an Beispielen erläutert. Ich bin überzeugt, dass die Methode, welche in diesen Arbeiten beschrieben wird, durchaus zu exakten Messungen geeignet ist, insbesondere muss die Intensitätsmessung mittels Kornzählung in der entwickelten Bromsilberemulsion als eine sehr ansprechende Lösung der Photometrierungsaufgabe betrachtet werden.

Das Beispiel, welches P. Günther und G. Wilcke als speziellen Beweis für die Vorzüge ihrer Methode anführen, nämlich die Analyse eines Gadolinites[2]), scheint mir jedoch eine nicht ganz gelungene Anwendungsweise der an und für sich so schönen Methodik darzustellen. Ich muss bestimmt annehmen, dass die Analysenzahlen, welche Günther und Wilcke anführen, in einem sehr wesentlichen Punkte von der wirklichen Zusammensetzung des betreffenden Gadolinites abweichen müssen.

Bei der röntgenspektrographischen Analyse, zumal wenn es sich um quantitative Bestimmungen handelt, muss zunächst eine wichtigste Vorbedingung erfüllt sein:

Es muss sorgfältig vermieden werden, dass zu Intensitätsmessungen solche Röntgenspektrallinien angewandt werden, deren Intensität durch Koinzidenzen mit Linien anderer Elemente beeinflusst sein kann. Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, wenn nicht nur je eine Linie jedes Elementes zur Intensitätsmessung oder Abschätzung angewandt wird, sondern eine grössere Anzahl von Linien, unter kriti-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 257 (1925); **119**, 219 (1926).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 242 ff (1926).

scher Würdigung der Koinzidenzmöglichkeiten, wie ich und Thomassen es vor zwei Jahren getan haben[1]).

Ich möchte glauben, dass die Nichtberücksichtigung einer Koinzidenz dazu geführt hat, dass Günthers und Wilckes Gadolinitanalyse in sehr auffälliger Weise von allen mir bisher bekannten Analysen der Erdenminerale abweicht.

Die Gadolinitmineralepflegen, wie ich gemeinsam mit L. Thomassen vor zwei Jahren zeigen konnte, teils „komplette Erdenbestände" aufzuweisen, mit einigermassen gleichmässiger Vertretung der ganzen Lanthan-Lanthaniden-Reihe, oder aber „Ytterbestände", mit ziemlich gleichmässiger Vertretung der geradzähligen Elemente Samarium bis Ytterbium oder Gadolinium bis Ytterbium.

Der Bestand, welcher von Günther und Wilcke als Zusammensetzung der Gadoliniterden angeführt wird, erinnert, soweit er überhaupt mit bisher beobachteten Erdenbeständen Analogie aufweist, weit mehr an Bestände des Thortveitittypus, mit dem ungeheuren Vorwiegen des Ytterbiums unter den höheren Yttererden.

Es ist zwar durchaus denkbar, dass auch in manchen Gadoliniten Erdenbestände des Thortveitittypus vorkommen könnten, die bisher bekannten Verteilungsgesetze der Elemente schliessen diese Möglichkeit durchaus nicht aus; der Bestand eines solchen Gadolinites müsste dann aber auch ein anderes Kennzeichen der Thorveititbestände aufweisen, nämlich einen entsprechend hohen Cassiopeiumgehalt[2]).

---

[1]) V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III, Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralen, Videnskapsselskapets Skrifter, I, Math.-Naturv. Kl. 1924, Nr. 5.

Zur Orientierung über Koinzidenzmöglichkeiten kann man zweckmässig die ausgezeichneten „Tabellen zur Röntgenspektralanalyse" von P. Günther (Julius Springer, 1924) anwenden, oder für Spezialarbeiten auf dem Gebiete der seltenen Erden die übersichtliche Tabelle auf S. 15 in unserer Abhandlung.

Bereits A. Hadding hat in jener Arbeit, in welcher erstmalig die Anwendung der Röntgenspektrographie zur Analyse beschrieben wurde, auf die Möglichkeit von Koinzidenzen hingewiesen (Ingeniörvetenskapsakademiens Handlingar Nr. 11, Stockholm 1922, speziell S. 17).

[2]) Falls die für Ytterbium von Günther und Wilcke angegebene Zahl, 22·65% auch nur annähernd richtig wäre, so müssten mindestens etwa 2% Cassiopeium zugegen sein, die aber in der Analyse nicht angeführt werden. Eine so starke Anreicherung des Ytterbiums in Mineralen ist nämlich nach meinen Erfahrungen stets mit einer korrespondierenden Anreicherung von Cassiopeium verknüpft; der Grund hierfür ist, dass die in der Natur wirkenden Fraktionierungsprozesse selbstverständlich den chemischen (speziell kristallochemischen) Verwandtschaftsbeziehungen folgen müssen, wie ich es in mehreren Abhandlungen gezeigt habe.

Ich bezweifle aber die Richtigkeit der für Ytterbium angeführten Zahl, denn soviel ich aus der Abhandlung ersehen kann, wurde die Menge des Ytterbiums (und wohl auch jene der anderen Lanthanidenmetalle) nur aus der Intensität der Linie $L\alpha_1$ bestimmt, und zwar durch Vergleich mit der Linie $L\alpha_1$ einer bekannten zugesetzten Baryummenge.

Ist die Bestimmung tatsächlich nur auf die $L\alpha_1$-Linien basiert, so muss eine Koinzidenz das Resultat entscheidend beeinflusst haben, indem der kleine Radius der angewandten Spektrographenkamera nur bei sehr geringen Spaltbreiten (und entsprechend sehr langen Aufnahmezeiten) eine Trennung der betreffenden Linien ermöglicht hätte.

Die folgende Betrachtung mag den störenden Einfluss von Koinzidenzen erläutern, und dürfte auch abgesehen vom vorliegenden speziellen Falle, Berücksichtigung verdienen.

Der Radius des Drehkristallspektrographen wird von Günther zu 6·25 cm angegeben, die Breite der einzelnen Spektrallinien auf dem Film zu 0·120 mm. Jede „Linie" auf den Aufnahmen umfasst daher ein Winkelintervall von sechs bis sieben Winkelminuten. Zur Gadolinitanalyse wurde ein Kalkspatkristall benutzt; bei einer Wellenlänge von 1668 X.E. bedeutet dies dann eine Linienbreite von 8 X.E., d. h. Linien, deren Wellenlängenunterschied kleiner als 8 X.E. ist, müssen einander auf dem Film teilweise überdecken.

Der für Gadoliniterden überraschend hohe Wert für Ytterbium (22·65 % der Gesamterden) ist auf die Koinzidenz von $Yb\, L\alpha_1$ (1667·8 X.E.), mit der zweiten Ordnung von $Y\, K\alpha_2$ (1662·4 X.E.) zurückzuführen. Der richtige Wert für Ytterbium dürfte um ein mehrfaches niedriger sein. Die Koinzidenz zwischen Ytterbium $L\alpha_1$ und Yttrium $2\, K\alpha$ ist, nach meinen Erfahrungen, um so störender, als die grössere Eindringtiefe der harten Yttriumstrahlung in den Kristall zu einer gewissen Unschärfe der Yttriumlinien zweiter Ordnung führen kann.

Ich möchte glauben, dass eine Revision der für Ytterbium angegebenen Zahl und ein Aufsuchen eines eventuell doch vorhandenen Cassiopeiumgehaltes von Interesse sein würden. Es wäre vom Standpunkte der Geochemie auch sehr erwünscht, wenn das auffällige Zurücktreten des Samariums in dem Erdenbestande des betreffenden Gadolinites auch durch eine quantitative Bestimmung erhärtet würde.

---

[1]) Die Verfasser teilen mit, dass die Ytterbium $L\alpha_1$-Linie zur Intensitätsmessung angewandt wurde. Die angegebene Betriebsspannung, 35 Kilovolt, muss auch das Yttrium-K-Spektrum stark erregt haben, wodurch die Koinzidenz zur Auswirkung gelangen musste.

Vor mehreren Jahren unternahm ich, gemeinsam mit meinem Assistenten L. Thomassen, die Mengenverhältnisse der seltenen Erden in zahlreichen Mineralen zu bestimmen. Als Arbeitsmethode benutzten wir die visuelle Abschätzung der Schwärzungsintensitäten der fünf Linien: $L\alpha_1$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\beta_3$, $L\gamma_1$. Am Schlusse unserer Abhandlung schrieben wir (loc. cit. S. 49): „Wir sind uns wohl bewusst, dass die Ableitung quantitativer Verhältnisse aus unsern Spektrogrammen nur in allererster Annäherung möglich ist. Immerhin glauben wir, dass die auf Grundlage unserer Daten geschätzten Mengen der einzelnen Erdmetalle in den verschiedenen Bestandestypen ungefähr richtig sein dürften. Eine wesentliche Unsicherheit dürfte nur bei manchen ungeradzähligen Yttererden vorliegen ...“

Inzwischen konnte ich, unterstützt durch mehrere Mitarbeiter, unsere damals publizierten Ergebnisse über die Mengenverhältnisse der seltenen Erdmetalle durch ein bedeutendes neues Material bestätigen. Sowohl durch photometrische Untersuchung zahlreicher neuer Aufnahmen (mit einem Registrierphotometer der Firma Kipp & Zoonen), wie auch durch Fraktionierungsarbeiten an isolierten Erdenbeständen erhielten wir Ergebnisse, welche mit unsern ersten Angaben durchaus übereinstimmen[1]. Ich möchte deshalb hervorheben, dass wir bereits 1924 ein durchaus korrektes Bild der Erdenbestände zahlreicher Minerale gebracht haben.

[1] Ich hoffe, in absehbarer Zeit Gelegenheit zu finden, auch unsere neuen Untersuchungen auf diesem Gebiete zu veröffentlichen, zumal dieselben auch einige Minerale umfassen, welche in unserer ersten Publikation noch nicht behandelt sind.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn V. M. Goldschmidt zu unserer Abhandlung: Beiträge zur Röntgenspektroskopie. II.

Von

Paul Günther und Gertrud Wilcke.

(Eingegangen am 11. 6. 26.)

Der Hinweis des Herrn V. M. Goldschmidt, dass man aus Emissionsspektogrammen komplizierter chemischer Systeme in den meisten Fällen nur dann sichere quantitativ-analytische Schlüsse ziehen kann, wenn man von jedem zu bestimmenden Element mehrere Linien in Betracht zieht, wie Herr Goldschmidt selbst und L. Thomassen[1]) es getan haben, besteht zweifellos zu Recht. In dem für die chemische Analyse vornehmlich benutzten Röntgenspektralgebiet sind Linienkoinzidenzen so häufig, dass bei komplizierten Systemen nur durch Vergleichung von Linienserien unter Berücksichtigung der Gesetzmässigkeiten, welche die Intensitätsverhältnisse innerhalb jeder Serie beherrschen, quantitativ-analytische Schlüsse mit Sicherheit und Genauigkeit möglich sind.

In der von uns mitgeteilten Gadolinitanalyse wurden allerdings die Bestimmungen der einzelnen Elemente lediglich auf die Photometrierung der stärksten Linie eines jeden Elements gestützt, aber in diesem Falle dürfte doch durch Koinzidenzen zwischen Röntgenlinien der ersten Ordnung, die berücksichtigt wurden, kein wesentlicher Fehler entstanden sein. Unbeachtet geblieben ist jedoch die Koinzidenz zwischen der $L\alpha$-Linie des Ytterbiums mit der von uns zwar niemals betrachteten, aber wohl stark erregten $K\alpha$-Linie des Yttriums in zweiter Ordnung. Der Einwand des Herrn V. M. Goldschmidt gegen unsere Ytterbiumbestimmung besteht, wie wir uns überzeugt haben, zu vollem Recht.

Wichtig ist für uns aber die Feststellung, dass die Silberkornzählmethode bei konsequenter Anwendung uns sogar allein einen Hinweis darauf gegeben hätte, dass die photometrierte Linie das Ergebnis von Koinzidenzen war. Diese photographische Linie, deren äusserste spektroskopische Komponenten um 12 X. E. auseinanderliegen ($Yb\ L\alpha_1$

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III, Oslo, Videnskapsselskapets Skrifter I. Naturv.-Math. Kl. 1924, Nr. 5.

1667·8 X. E. und $Y\,2\,K\alpha_2$ 1680 X. E.), zeigt nämlich auf dem Film ziemlich die doppelte lineare Breite anderer, vergleichsweise stark exponierter Linien, was bei der geringen Schwärzung dieser Linie ohne weiteres auf eine Unstimmigkeit in der Auswertung hätte hinweisen können. Da die Yttriumlinien der zweiten Ordnung wegen ihrer zweifellos erheblichen Unschärfe die Ytterbiumlinien der ersten Ordnung als Hof umgeben müssen, so haben wir das in der breiten Linie fraglos erkennbare Maximum erneut ausgezählt und die Schwärzung in verhältmässig gleichmässigen Stücken des flachen Abfalls als Schleierschwärzung betrachtet. Danach käme auf die Ytterbiumstrahlung ein Silberkornüberschuss von etwa 0·30 Keimen pro Zählfeld im Gegensatz zu den früher ausgezählten 0·88 Keimen, und hiernach errechnen sich etwa 10 % Ytterbium in den isolierten Oxyden anstatt der früher angenommenen 22·7 %. Wir möchten keineswegs behaupten, dass dieser neuen Auszählung, deren Ergebnis natürlich Zufälligkeiten und auch Willkürlichkeiten in hohem Masse ausgesetzt ist, irgendwelcher analytischer Wert zukommt. Wir möchten aus diesem Befunde nur im Hinblick auf den Einwand des Herrn V. M. Goldschmidt dessen Stichhaltigkeit und in bezug auf unsere Methode die Feststellung entnehmen, dass durch genügend eingehende Betrachtung des mikroskopischen Bildes unter Umständen ein Hinweis auf übersehene oder ihrer Bedeutung nach unterschätzte Koinzidenzen gewonnen werden kann.

Tatsächlich dürfte der Ytterbiumgehalt — wohl im Einklang mit den Vermutungen des Herrn V. M. Goldschmidt — noch beträchtlich niedriger sein, denn eine nachträgliche Auszählung der $L\alpha$-Linie des Cassiopeiums (1615·51 X. E.), die durch die Koinzidenz mit $Dy\,L\beta_2$ (1619·8 X. E.) vielleicht noch ein klein wenig verstärkt ist, ergab, allerdings mit ziemlich grosser Unsicherheit, einen Cassiopeiumgehalt von etwa 0·8 %.

Was das Samarium betrifft, so ist es sicher unter den von uns nicht quantitativ bestimmten Elementen das häufigste. Eine genaue Bestimmung auf Grund der uns vorliegenden Röntgenspektogramme ist leider nicht möglich. Die $L\beta_1$-Linie des Samariums, die durch keine Koinzidenz entstellt sein könnte, ist auf unseren Aufnahmen zur Auszählung zu schwach. Die $L\alpha_1$-Linie des Samariums (2195·01 X. E.) koinzidiert praktisch mit $WL\gamma_1$ (2191·06 X. E.) und $CeL\beta_2$ (2203·80 X. E.) zu einem breiten geschwärzten Band. Schreibt man rechnerisch die ganze Schwärzung des Maximums dieser Stelle dem Samarium zu, so ergibt sich daraus ein Gehalt von 3·6 %, eine Zahl, die wegen der genannten Koinzidenzen sicherlich erheblich zu hoch ist. Es erscheint

möglich, dass der Samariumgehalt unseres Präparates in Übereinstimmung mit Herrn V. M. Goldschmidts Vermutung etwas höher war als wir angenommen hatten, doch hat er sicher unter 2 % gelegen.

Im Hinblick auf die Silberkornzählmethode möchten wir aus dem Hinweis des Herrn V. M. Goldschmidt ergänzend die Folgerung ziehen, dass man bei komplizierten chemischen Systemen im allgemeinen zwei Röntgenaufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit zur Auswertung wird herstellen müssen, von denen auf der einen sich die starken und auf der anderen die schwachen Linien im Bereiche optimaler Auszählbarkeit befinden. Die wesentlichen Vorteile unserer Methode werden hierdurch nicht berührt.

Über die kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse.

Von

Eugen Spitalsky.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Moskau.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 4. 26.)

Bisheriger Stand der Zwischenprodukttheorie der homogenen Katalyse.

Die Theorie der Zwischenproduktbildung kann heute als die wahrscheinlichste und weitgiebigste Theorie wenigstens für die homogene Katalyse betrachtet werden[1]. Dank den Arbeiten von Bredig[2], Brode[3], Abel[4] und anderen sind viele katalytische Reaktionen in ihrem Mechanismus durch die Annahme der Zwischenproduktbildung im allgemeinen genügend erklärt worden. Anderseits ist durch die Arbeiten von Bredig[2], Armstrong[5] u. a. die Lücke zwischen anorganischer Katalyse und sogenannten Fermentreaktionen ziemlich ausgefüllt und eine allgemeine Analogie zwischen beiden nachgewiesen worden.

Nichtdestoweniger bleiben noch viele Tatsachen, welche durch die Zwischenprodukttheorie in ihrer bisherigen Entwicklung nicht erklärt werden können.

Es soll hier in vorliegender Arbeit ein Versuch gemacht werden, die theoretische Entwicklung zu geben, welche sich auf der von E. Fischer[6] ausgesprochenen und dann von V. Henri[7] und neulich

---

1) Vgl. dagegen Boeseken, Rec. Trav. Chem. d. Pays-Bas **39**, 623 bis 39 (1920).

2) Elemente der chemischen Dynamik, Ergebnisse der Physiologie 1902, **1**, 134 bis 312; Altes und neues über Katalyse, Biochem. Zeitschr. **6**, 283 bis 326 (1907) und zahlreiche Arbeiten.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 bis 307 (1901).

4) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 555 bis 558 (1907); **14**, 598 bis 607 (1908); Monatsh. f. Chemie **28**, 1239 bis 1312 (1908); **34**, 425 bis 515, 821 bis 881 ('913); Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 1 bis 179 (1920).

5) Journ. Soc. Chem. Ind. **41**, 110 bis 113 (1922).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 64 (1898).

7) Lois genérales de l'action des Diastases, Paris 1903.

von Michaelis[1]) speziell für die fermentative Verwandlung der Sacharose verwendeten Vermutung stützend, meines Erachtens zu der Erklärung der Abweichungen von der klassischen Kinetik[2]) der homogenen Katalyse und ihrer durch die Zwischenprodukttheorie nicht erklärbaren Komplikationen, ebenso zu der Klärung der Grundfragen der homogenen Katalyse beitragen kann.

Andererseits soll im zweitem Teile der Arbeit das von mir in Gemeinschaft mit Herrn N. Koboseff gewonnene experimentelle Material wiedergegeben werden, welches die einzelnen Schlussfolgerungen der hier dargestellten Theorie bestätigt.

Der chemischen Kinetik liegt bekanntlich die Annahme zugrunde, dass die kinetische Gleichung d. h. die Geschwindigkeitskurve einer chemischen Reaktion eine solche einer ganzen Ordnung sein muss, entsprechend derjenigen Anzahl der Moleküle der zu verbrauchenden Stoffe, mit welcher diese Stoffe an der chemischen Reaktion bzw. an der relativ am langsamsten verlaufenden Reaktionsstufe teilnehmen.

Der experimentell beobachtete kinetische Verlauf der Reaktion nach einer von diesen klassischen Gleichungen wird als ein bindender Beweis dafür angenommen, dass die Reaktion bzw. die langsam verlaufende Reaktionsstufe tatsächlich zwischen entsprechender Anzahl der Substratmoleküle stattfindet, und es sind für die Ermittlung der Reaktionsordnung verschiedene rechnerische bzw. experimentellrechnerische Methoden ausgearbeitet worden[3]).

Allerdings sind zahlreiche Fälle experimentell festgestellt und theoretisch durchgearbeitet, wie z. B. die positive und negative Autokatalyse, dann die Nebenreaktionen und besonders die Folgereaktionen, sowie die induktiven Reaktionen, bei welchen der kinetische Verlauf der Reaktion prinzipielle Abweichungen von den genannten klassischen Gleichungen ganzer Ordnung aufweist. Liegt also eine bestimmte von der Gleichung ganzer Ordnung reproduzierbar abweichende Geschwindigkeitskurve vor, so muss man auf das Vorhandensein der obengenannten Komplikationen schliessen. Dagegen dort, wo kein sonstiger Grund für die Annahme solcher Spezialreaktionen (wie Autokatalyse usw.) zu finden ist, bleibt nach dem heutigen Stand der chemischen Kinetik

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **49**, 333 bis 369 (1913).

[2]) Vgl. Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 184 (1907); **56**, 72 (1907); **69**, 179 (1910).

[3]) Vgl. Mellor, Chemical Statices and dynamices 1904; Lewis, A System of phys. Chemistry 1921. Vgl. auch Todd, Phil. Mag. (6) **35**, 281 bis 286 (1917).

nichts anderes, als auf die physikalische Deutung eines solchen „unregelmässigen“ Reaktionsverlaufes zu verzichten.

Bevor man allerdings auf einen prinzipiellen Widerspruch mit den grundlegenden kinetischen Gleichungen wird schliessen dürfen, muss man immer zuerst experimentell nachweisen, dass man sonst eine einheitliche Reaktion bzw. eine echte Katalyse vor sich hat, was sich ja immer experimentell nachweisen lässt und zwar besonders durch die kinetische Verfolgung der wiederholten Wirkung des Katalysators.

Erst nach solchem Nachweis wird man die Ursachen des komplizierten kinetischen Verlaufes in dem Mechanismus der echten katalytischen Reaktion selbst suchen müssen.

Eine andere Frage, wo die Zwischenprodukttheorie in ihrer bisherigen Entwicklung keine bestimmte und eindeutige Antwort gibt, ist die Frage nach der kinetischen Spezifität der Katalysatoren. Es handelt sich nämlich um die zuerst von Brode festgestellte Tatsache, dass eine und dieselbe katalysierte Reaktion bei der Wirkung verschiedener Katalysatoren kinetisch nach verschiedener „Ordnung“ verläuft.

Noch weniger gibt auch die Zwischenprodukttheorie die Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen der Natur des Katalysators und dem Charakter der kinetischen Kurve zu erklären und quantitativ auszudrücken. Zwar hat schon Brode[1]) „die Notwendigkeit der Änderung der Reaktionsordnung durch den Katalysator, falls Zwischenreaktionen vorliegen“, überhaupt erkannt, solche Katalysatoren aber im Gegensatz zu der „reinen Katalyse“ mit Wagner[2]) als Pseudokatalysatoren bezeichnet und es scheint die Tendenz einer solchen — meist in jedem einzelnen Falle speziell begründeten — Unterscheidung zwischen der über Zwischenprodukte verlaufenden und der „reinen“ bzw. „physikalischen“ Katalyse bis in die jüngste Zeit die Verhältnisse eher zu verwischen, als zu klären zu vermögen.

Wir werden aber sehen, dass die Änderung der Reaktionsordnung einer und derselben Reaktion beim Übergang von einem zum anderen Katalysator eben eine regelmässige aus der Theorie einheitlich folgende und quantitativ fassbare Erscheinung ist.

Brodes Verdienst[3]) war es auch, zum ersten Male auf die komplizierteren Verhältnisse bei gleichzeitiger Wirkung mehrerer Katalysatoren auf eine und dieselbe Reaktion hingewiesen zu haben. Er hat

1) Loc. cit. (S. 258), 290.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 78 (1899).
3) Brode, loc. cit. (S. 258), 286.

nämlich beobachtet, dass die beschleunigende Wirkung von zwei gleichzeitig wirkenden Katalysatoren nicht gleich der Summe ihrer Einzelwirkungen, sondern anscheinend unregelmässig bald kleiner bald grösser als diese Summe ist. Seit Brodes Untersuchungen ist man ziemlich oft auf diese Erscheinung wieder zurückgekommen[1]) und fast immer mit analogem Befunde, dass die Katalysatoren in ihrer katalytischen Wirkung kein einfaches additives Verhalten zeigen, sondern einander nach unbekannten Gesetzmässigkeiten beeinflussen.

Eine Erscheinung, die ein ganz besonderes Interesse verdient, die man aber in der allgemeinen hauptsächlich anorganischen Katalyse nicht genügend berücksichtigte, stellt die Mitwirkung der $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen bei den durch andere Stoffe katalysierten hauptsächlich oxydativen bzw. reduktiven Reaktionen. Viel ausgiebiger hat man die Mitwirkung solcher Stoffe bei Fermentreaktionen hauptsächlich seit Arbeiten von Sörensen[2]) studiert, wobei sich sehr bemerkenswerte Gesetzmässigkeiten herausstellten, wie z. B. die Existenz eines Optimums der $H^{\cdot}$-Ionenwirkung.

Wie stark dieser Einfluss der $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen nicht nur auf die Geschwindigkeit, sondern auch auf die Reaktionsordnung bei der anorganischen Katalyse sein kann, kann man an der von Spitalsky[3]) untersuchten Chromsäurekatalyse ersehen, wo die Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in ziemlich engen Grenzen die Reaktionsordnung dieser echten Katalyse von einer nach der Gleichung erster Ordnung in eine ungemein komplizierte Kurve mit einem Geschwindigkeitsminimum und dann einem Maximum ganz am Ende der Reaktion verwandelt.

Es ist klar, dass der Grund eines solchen, die ganze chemische Kinetik der Reaktion treffenden Einflusses in den subtilsten Tiefen des Reaktionsmechanismus liegen muss.

Dies alles sind Erscheinungen, welche meines Erachtens eine Spezialisierung und weitere Entwicklung der Zwischenproduktheorie der Katalyse notwendig machen.

---

[1]) Vgl. z. B. Bohnson und Robertson, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2512 bis 2522 (1923).

[2]) Biochem. Zeitschr. **21**, 131 bis 200 (1909); Michaelis und Davidson, Biochem. Zeitschr. **35**, 386 bis 412 (1911); Michaelis, Biochem. Zeitschr. **60**, 91 bis 96 (1914); Michaelis und Rotsten, Biochem. Zeitschr. **110**, 217 bis 233 (1920); Sherman, Thomas und Baldwin, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 231 bis 235 (1918); Euler und Heinze, Arc. f. Kemie **7**, Nr. 21 (1920); Euler und Myrback, Zeitschr. f. physiol. Chemie **129**, 100 bis 105 (1923).

[3]) Loc. cit. (S. 258).

Im Jahre 1903 hat V. Henri[1]) für den speziellen Fall der Zuckerinversion durch das Ferment Invertin, wo, wie bei meisten Fermentreaktionen, bedeutende Abweichungen von dem einfachen kinetischen Gesetze vorlagen, eine spezielle kinetische Gleichung aufgestellt, die seine Resultate viel besser wiederzugeben imstande war, als die anderen dahingezielten Gleichungen.

Im Jahre 1913 haben dann Michaelis und Menten[2]) die Gleichung von Henri an derselben Reaktion wieder geprüft, indem sie nur das Anfangsstadium der Reaktion, wo noch keine Komplikationen durch den Einfluss der Reaktionsprodukte Platz haben, untersuchten und ausserdem unter Innehaltung einer konstanten $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration auch deren Einfluss ausschliessen.

Die Theorie von Henri geht von der Annahme aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zerfallgeschwindigkeit eines von Substrat und Ferment gebildeten Zwischenproduktes, welche proportional der jeweiligen Konzentration dieses Zwischenproduktes ist, bestimmt wird. Die Bildung dieses Zwischenproduktes stellt einen momentan verlaufenden umkehrbaren Prozess dar, so dass seine Konzentration durch die jeweilige Konzentration des Substrates seinerseits gegeben ist.

Die Henrische Gleichung war bis jetzt weder auf andere Fermentreaktionen noch auf die allgemeine chemische Kinetik der Katalyse angewendet worden. Auch die allgemeine Bedeutung, welche dieser Betrachtungsweise — vorausgesetzt ihre Verallgemeinerung und weitgehende Entwicklung — zukommen kann, sowie die allgemeinen Schlüsse, welche sich aus einer solchen Behandlung der Katalyse eventuell ziehen lassen, sind bis jetzt nicht erkannt worden.

In meinen Untersuchungen über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze fasste ich im Jahre 1907 die beobachteten komplizierten kinetischen Verhältnisse und die dabei auftretenden genau reproduzierbaren Gesetzmässigkeiten folgendermassen zusammen[3]):

„Die Eigentümlichkeiten der Katalyse Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure werden vor der Hand am plausibelsten, wenn man die Reversibilität der eventuellen momentanen Änderungen im Zustande des Katalysators unter dem Einflusse verschiedener Mengen des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds mit Hilfe von Zwischenverbindungen annimmt."

---

[1]) Loc. cit. (S. 257).

[2]) Loc. cit. (S. 258).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 107 (1907).

Dann an anderer Stelle[1]):

. . . „so dass bei gegebener Temperatur der Zustand des ganzen, aus Wasserstoffsuperoxyd, zum Teil reduzierter Chromsäure und Wasser bestehenden, den Sauerstoff entwickelnden Systems durch die jeweils vorhandene Wasserstoffsuperoxydkonzentration vom Anfang bis zum Ende vollständig definiert ist.“

Bezüglich der Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen:

„Offenbar besteht die Wirkung des $H^{\cdot}$-Ions bei den Fermentreaktionen ebenso wie bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds in der Beeinflussung dynamischer Verhältnisse bei der Bildung bzw. Zerfall der Zwischenprodukte, und es ergibt sich daraus die nähere Untersuchung dieses Zusammenhanges auch für die Enzymchemie als der eventuell direkteste experimentelle Weg zur Erforschung des Reaktionsmechanismus[2]).“

Zu diesen Betrachtungen bin ich damals unabhängig von der Henrischen Gleichung und sechs Jahre vor der Arbeit von Michaelis und Menten auf Grund des von mir beobachteten Reaktionsverlaufes gekommen.

Meine weiteren Arbeiten[3]) über die homogene Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds haben mich nur in der Überzeugung noch mehr befestigt, dass eine solche Betrachtungsweise der Katalyse eine viel allgemeinere Bedeutung hat und dass die Zwischenprodukttheorie der Katalyse überhaupt einer Erweiterung und Entwicklung in erster Linie eben in dieser Richtung bedarf.

Die den weiteren Betrachtungen zugrunde liegenden Voraussetzungen.

Es liegen folgende zu einem Teil (1 bis 5) schon früher ausgesprochene[4]), zum anderen Teil (6 bis 10) von mir neugebildete Voraussetzungen zugrunde:

1. Der Katalysator stellt einen solchen Stoff dar, der den reagierenden Körper, das Substrat in einen reaktionsfähigen Zustand überführt, indem er mit dem Substrat eine labile Zwischenverbindung eingeht.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **56**, 89 (1907).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 205 (1910).

[3]) Spitalsky und Petin, Zeitschr. f. physik. Chemie (1924); bald wird die Arbeit mit Funk über die Katalyse durch Molybdänsäure erscheinen.

[4]) Henri, loc. cit. (S. 257).

2. Die Bildung der Zwischenverbindung ist ein relativ momentan verlaufender umkehrbarer Prozess mit einer Gleichgewichtskonstante, welche den Affinitätsgrad des Katalysators zu dem Substrat darstellt.

3. Die labile Zwischenverbindung unterliegt weiteren unumkehrbaren Veränderungen, d. h. Zersetzung, und den Reaktionen mit dritten Stoffen unter Rückbildung des Katalysators, welche Umwandlungen relativ langsam verlaufen.

4. Die Geschwindigkeit der gesamten katalytischen Reaktion ist einfach proportional der Konzentration der Zwischenverbindung und nicht der Substratkonzentration.

5. Je nach der Grösse der Affinitätskonstante zwischen dem Katalysator und dem Substrat ist der Anteil der gesamten Konzentration des Katalysators, welcher sich in jedem Momente in gebundenem Zustande als Zwischenverbindung befindet, ein kleinerer oder grösserer, und der Rest der Katalysatorkonzentration bleibt immer in freiem Zustande.

6. An der Bildung der Zwischenverbindung können eventuell auch mehrere Stoffe gleichzeitig teilnehmen, so dass mehrere selbständige Katalysatoren durch die Bildung eines gemeinsamen Zwischenproduktes als ein gemischter Katalysator wirken können.

7. Auch manche den Katalysator begleitenden Stoffe, wie hauptsächlich $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen, können an der umkehrbaren Bildung des Zwischenproduktes teilnehmen und dabei verbraucht oder gebildet werden, so dass die Konzentration der Zwischenverbindung ausser allem anderen auch von der jeweiligen Konzentration dieser Ionen abhängig sein wird.

8. Ausser der umkehrbaren Bildung des Zwischenproduktes können die den Katalysator begleitenden Stoffe den Labilitätsgrad der Zwischenverbindung und dadurch ihre Zersetzungsgeschwindigkeit beeinflussen, eventuell auch ohne sich an ihrer umkehrbaren Bildung zu beteiligen.

9. Ein und derselbe Katalysator kann mit dem reagierenden Stoff auch mehrere verschiedene Zwischenprodukte gleichzeitig bilden, welche jedes für sich mit dem Substrat und dem Katalysator und auch untereinander im Gleichgewicht stehen und deren einzelne Konzentrationen durch die entsprechenden Affinitätskonstanten bestimmt werden. An der gleichzeitigen Bildung mehrerer Zwischenprodukte können ebenfalls $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen teilnehmen.

10. Bei gleichzeitiger Wirkung mehrerer Katalysatoren ($P \cdot 6$), sowie bei der Bildung mehrerer Zwischenverbindungen von einem Katalysator ($P \cdot 9$) wird die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit gleich der

Summe von Zersetzungsgeschwindigkeiten der einzelnen Zwischenverbindungen sein.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen und sogar wahrscheinlich, dass die katalytischen Reaktionen in der Natur noch viel verwickelter verlaufen, als hier angenommen. Ich glaube aber, dass eben ein solches System, wie es in den angeführten Voraussetzungen angenommen ist, wahrscheinlich das in der Natur verbreitetste ist und ausserdem ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, zu zeigen, dass man auch schon auf Grund dieser vereinfachten Voraussetzungen einen tieferen Einblick in die höchst verwickelte Natur der katalytischen Reaktionen gewinnen kann.

Die folgenden Bezeichnungen werden im weiteren gebraucht werden:

S und C_S = der reagierende Stoff (Substrat) und seine Konzentration.

F und C_F = der Katalysator (das Ferment) und seine Konzentration.

M und C_M = die Zwischenverbindung (Zwischenprodukt) und ihre Konzentration.

$(C_F - C_M)$ = die Konzentration des freien Katalysators.

$K, K_1, K_2 \ldots$ = Gleichgewichtskonstanten bei der Bildung der Zwischenprodukte.

$k, k_1, k_2 \ldots$ = die Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung der Zwischenprodukte (der Labilitätsgrad).

$C_{H^\cdot}$, bzw. $C_{OH'}$ = die $H^\cdot$- und OH'-Ionenkonzentration.

Die Betrachtung einfachster katalytischer Reaktionen und der Begriff der Reaktionsordnung.

Der Einfachheit wegen wollen wir uns hier mit solchen katalytischen Reaktionen befassen, wo nur ein einziger reagierender Stoff der katalytischen Umwandlung unterliegt.

Wir wollen zuerst sehen, in welchem Zusammenhange der kinetische Verlauf einer katalytischen Reaktion mit der Anzahl der reagierenden Substratmoleküle steht und inwieweit die kinetische „Reaktionsordnung“ über den tatsächlichen Mechanismus der Reaktion schliessen lässt.

Wir betrachten dazu auf Grund der oben (S. 263) angeführten Voraussetzungen die typischen Fälle, wobei wir unter dem Begriffe „Reaktionsordnung“ die Anzahl der Substratmoleküle verstehen werden, mit welcher es in die Zwischenverbindung mit dem Katalysator umkehrbar eingeht.

1. Die katalytische Reaktion erster Ordnung.

Ein Molekül des reagierenden Stoffes tritt mit einem Molekül des Katalysators in die Zwischenverbindung ein:

$$S + F \rightleftarrows M, \tag{1}$$

$$\frac{C_M}{C_S(C_F - C_M)} = K, \tag{2}$$

$$C_M = \frac{K \cdot C_S \cdot C_F}{1 + KC_S}, \tag{3}$$

$$-\frac{dC}{dt} = kC_M = \frac{k \cdot K \cdot C_F C_S}{1 + KC_S}\ ^{1)}. \tag{4}$$

Integriert

$$t = \frac{1}{kKC_F} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{kC_F}(C_0 - C). \tag{5}$$

Je nach der Grösse der Gleichgewichtskonstante K und der Konzentration des Substrates C_S kann es zwei extreme Fälle geben.

Sind die Grössen K und C_S so klein, dass das Glied KC_S gegenüber 1 zu vernachlässigen ist, dann wird:

$$-\frac{dC}{dt} = kK \cdot C_F \cdot C_S, \tag{6}$$

d. h. die Reaktion wird nach der gewöhnlichen kinetischen Kurve „erster Ordnung“ — logarithmischer Kurve verlaufen.

Ist dagegen das Glied KC_S gegenüber 1 sehr gross, dann wird

$$-\frac{dC}{dt} = kC_F, \tag{7}$$

d. h. die Reaktion wird mit konstanter Geschwindigkeit, wie es viele Fermentreaktionen auch tatsächlich tun, verlaufen und die nach der gewöhnlichen Gleichung erster Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante wird einen starken Gang nach aufwärts geben.

Es kann also eine katalytische Reaktion, bei welcher tatsächlich ein Molekül des Substrates in die Reaktion eintritt, kinetisch sehr verschieden verlaufen und zwar nach den Kurven von einer nullten bis ersten Ordnung. Massgebend dabei ist hauptsächlich die Grösse K — die Gleichgewichtskonstante, d. h. der Affinitätsgrad zwischen Substrat und Katalysator.

---

1) Das ist die in anderer Form dargestellte Henrische Gleichung. Lois genér. 17, (1903).

2. Die Reaktion zweiter und n-ter Ordnung.

Tritt der reagierende Stoff S mit zwei Molekülen in die Zwischenverbindung ein

$$2S + F \rightleftarrows M, \tag{8}$$

dann ist

$$\frac{C_M}{C_S^2(C_F - C_M)} = K \tag{9}$$

und

$$-\frac{dC}{dt} = kC_M = \frac{kKC_F C_S^2}{1 + KC_S^2}. \tag{10}$$

Hier wird, wenn KC_S^2 sehr klein, d. h. K klein ist,

$$-\frac{dc}{dt} = kKC_F C_S^2 \tag{11}$$

eine Reaktion zweiter Ordnung, und bei KC_S^2 sehr gross gegen 1:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_F, \tag{12}$$

wieder eine Reaktion nullter Ordnung auftreten.

Ebenso bei der Reaktion dritter und n-ter Ordnung, für die die allgemeine Differentialgleichung lautet

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k \cdot KC_F C_S^n}{1 + KC_S^n} \tag{13}$$

und integriert

$$t = \frac{1}{kKC_F(n-1)}\left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}}\right) + \frac{1}{kC_F}(C_0 - c). \tag{14}$$

Es folgt daraus, dass zwischen den kinetischen Kurven, nach welchen die katalytischen Reaktionen verlaufen, d. h. „zwischen der kinetischen Ordnung der Reaktion" und der tatsächlichen Anzahl der Moleküle des reagierenden Stoffes, mit welcher er an der Reaktion teilnimmt, kein unmittelbarer Zusammenhang im allgemeinen besteht.

Wir müssen also zwei bis jetzt identifizierte Begriffe der Reaktionsordnung unterscheiden. Die echte chemische Reaktionsordnung, d. h. die Anzahl der Substratmoleküle, die mit dem Katalysator in die chemische Reaktion treten (prinzipiell eine ganze Zahl) und die kinetische Reaktionsordnung, d. h. die kinetische Gleichung der Geschwindigkeitskurve. So wird die Ermittlung der chemischen Reaktionsordnung nach den üblichen Methoden aus dem kinetischen Verlauf[1]) prinzipiell illusorisch.

[1]) Es wird übrigens gegen Ende der Reaktion, wo die Konzentration des reagierenden Stoffes so klein wird, dass schon dadurch das Glied KC_S^n gegen 1 verschwindet, der kinetische Verlauf sich der chemischen Reaktionsordnung immer nähern. Anderseits wird gegen Ende der Reaktion die Gleichung $\frac{C_M}{C_S(C_F - C_M)} = K$ nicht mehr richtig sein

Eine katalytische Reaktion, deren echte chemische Ordnung gleich n ist, kann also kinetisch je nach der Grösse der Affinitätskonstanten nach beliebiger (auch bruchzahliger) kinetischer Ordnung von 0 bis n verlaufen.

Nur in Grenzfällen, wo die Affinitätskonstante der Zwischenproduktbildung K sehr klein ist, wird die kinetische Kurve für den tatsächlichen Mechanismus der Reaktion charakteristisch. So wird es nach dem Gesagten einleuchtend sein, dass der kinetische Verlauf echter katalytischer Reaktionen eben meistens ein komplizierterer sein muss und die Konstanz der nach einer ganzzahligen Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten nur selten zu erwarten ist.

Es ist sehr zu bedauern, dass man häufig bei dem Studium katalytischer Reaktionen diejenigen Reaktionsverhältnisse verwirft, wo man nach den üblichen ganzzahligen Geschwindigkeitsgleichungen keine Konstanten bekommen kann, oder dass man nur die Mittelwerte der tatsächlich nicht konstant bleibenden Konstanten berechnet und vergleicht, anstatt eben den Gang der Geschwindigkeitskonstanten als solchen genauer zu studieren und aus diesem Gang bzw. aus den unmittelbaren Werten der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten den tatsächlichen kinetischen Verlauf genau festzustellen und daraus die richtigen Schlüsse über die Dynamik der Katalysatorwirkung zu ziehen.

Allerdings müssen die Geschwindigkeitsmessungen nun entsprechend genau sein, damit man die Werte der echten Geschwindigkeitskonstanten (der Zersetzung der Zwischenprodukte) und Gleichgewichtskonstanten (der Zwischenproduktbildung) berechnen kann[1].

---

und muss durch die Gleichung $\frac{C_M}{(C_S - C_M)(C_F - C_M)} = K$ ersetzt werden. Das Resultat davon wird eine besondere Verlangsamung gegen Ende der Reaktion sein. Es können aber diese Betrachtungen wegen der mit kleinen C_S-Werten verbundenen experimentellen Ungenauigkeiten keine praktische Bedeutung haben.

[1]) Mathematisch bietet eine solche Berechnung keine besondere Schwierigkeit, zumal in den hier angeführten einfachsten Fällen.

Es enthält nämlich jede Integralgleichung nur die zwei unbekannten Grössen k und K und es wird genügen je zwei Punktpaare der Geschwindigkeitskurve miteinander zu vergleichen, um diese Grössen zu bestimmen.

Für eine Reaktion erster Ordnung, wenn man die Gleichung (5) für die Zeitintervalle $t_2 - t_1 = T_1$ und $t_4 - t_3 = T_2$ entsprechend den Konzentrationen des reagierenden Stoffes C_1, C_2, C_3 und C_4 nimmt, wird die katalytische Affinitätskonstante

$$K = \frac{T_2 \ln \frac{C_1}{C_2} - T_1 \ln \frac{C_3}{C_4}}{T_1 (C_3 - C_4) - T_2 (C_1 - C_2)} \tag{15}$$

und daraus lässt sich auch die Geschwindigkeitskonstante k leicht berechnen.

3. Die kinetische Spezifität der Katalysatoren.

Eine der interessantesten Folgerungen der angeführten Betrachtungsweise der Katalyse ist diejenige über die kinetische Spezifität der Katalysatoren (S. 259). Es muss nämlich der kinetische Verlauf einer und derselben Reaktion unter der beschleunigenden Wirkung verschiedener Katalysatoren prinzipiell ein verschiedener sein und zwar schon aus dem Grunde, dass ein und derselbe reagierende Stoff mit verschiedener Anzahl seiner Moleküle in Zwischenverbindungen mit verschiedenen Katalysatoren eintreten wird. Aber auch in dem Falle, wenn die Anzahl der Substratmoleküle, mit welcher es in die Zwischenverbindungen mit jedem gegebenen Katalysator eingeht, eine und dieselbe ist, wird der kinetische Verlauf doch noch immer ein verschiedener sein, da ja die Affinität jedes einzelnen Katalysators zu dem Substrat meistens verschieden sein wird und die Grösse der Gleichgewichtskonstante, wie wir gesehen haben, ihrerseits die Ordnung der Reaktion bestimmt.

Es wäre daher höchst verfehlt, nach der summaren Geschwindigkeit die Wirkung verschiedener Katalysatoren miteinander zu vergleichen und irgendwelche Schlüsse in bezug auf die Wirkungsweise der Katalysatoren machen zu wollen. Nur das genaue Studium des Reaktionsverlaufes und eben der Änderung der kinetischen Reaktionsordnung bei jedem einzelnen Katalysator kann schliesslich die Grössen K und k ergeben, welche für jeden einzelnen Katalysator wirklich charakteristisch sind.

4. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsordnung.

Schon Henri[1]) wies darauf hin, dass das Studium des Temperatureinflusses auf den Verlauf diastatischer Reaktionen und die Ermittlung der Werte der Gleichgewichskonstanten der Zwischenproduktbildung K schliesslich zu der Berechnung der Bildungswärme q der Zwischenverbindung führen kann.

Es ist nach den obigen Darlegungen klar, dass der Einfluss der Temperatur auf den kinetischen Verlauf einer katalytischen Reaktion sich aus der Beeinflussung der Gleichgewichtskonstante K und der Zersetzungsgeschwindigkeit k der Zwischenverbindung zusammensetzen wird. Während k durch die Temperaturerhöhung nach den Gesetzen der chemischen Mechanik vergrössert wird, als änderte sich nur die

---

[1]) Loc. cit. (S. 257). Vgl. Euler und Laurin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 64 (1919); **110**, 55 bis 93 (1920).

Zeiteinheit, wird dagegen die nach den Gesetzen der chemischen Dynamik beeinflusste Gleichgewichtskonstante K der Zwischenproduktbildung unbedingt die kinetische Ordnung der Reaktion verändern. So kommen wir zu einem bemerkenswerten Schluss, dass die kinetische Gleichung für eine homogene katalytische Reaktion nur für die gegebene Temperatur gelten kann und durch die Temperaturänderungen prinzipiell sich ändern muss.

Allerdings wird diese Veränderung der kinetischen Ordnung wegen der Kleinheit des Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante des meistens mit kleiner Wärmetönung verbundenen Bildungsprozesses des Zwischenprodukts nicht sehr bedeutend sein und so wird es begreiflich, dass man praktisch den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsordnung bis jetzt kaum bemerkte.

Es erschliesst sich übrigens aus unseren Betrachtungen auch noch eine neue Möglichkeit zur Deutung der Werte des Temperaturkoeffizienten der chemischen Katalyse, auf die wir bei anderer Gelegenheit zurückkommen werden.

5. Die Rolle der den Katalysator begleitenden Stoffe (der Aktivatoren), hauptsächlich der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen.

a) Der Aktivator beeinflusst nur die Zersetzungsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts.

Dass der Beständigkeitsgrad labiler chemischer Verbindungen von der Anwesenheit verschiedener Stoffe, besonders von der Acidität bzw. Alkalinität der Lösung beeinflusst wird, ist allgemein bekannt, und es ist daraus ohne weiteres klar, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit einer katalytischen Zwischenverbindung bei ihrer gegebenen Konzentration von der $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionenkonzentration in der Lösung stark abhängig sein kann.

Es wird sich ein solcher Einfluss der Aktivatoren nur in der Beschleunigung äussern, ohne die Reaktionsordnung irgendwie zu verändern. Die Konzentration des Aktivators wird sich an die kinetische Differentialgleichung als ein Faktor angliedern und diese wird dann lauten:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kKC_A C_F C_S^n}{1 + KC_S^n}, \tag{16}$$

wo C_A die Konzentration des Aktivators, z. B. die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ist.

b) Der Aktivator beteiligt sich an dem umkehrbaren Bildungsprozess des Zwischenprodukts.

Ganz anders wird nun das Bild aussehen, wenn die in der Reaktionslösung ausser dem Substrat und Katalysator anwesenden Stoffe, wie z. B. die $H^{\cdot}$-Ionen, an der Bildung der labilen Zwischenverbindung teilnehmen[1]). Wir wollen den einfachsten Fall betrachten, wo bei einer Reaktion erster Ordnung bei der Bildung des Zwischenprodukts ein $H^{\cdot}$-Ion verbraucht wird, also

$$S + F + H^{\cdot} \rightleftarrows M, \tag{17}$$

dann wird

$$\frac{C_M}{C_S \cdot C_{H^{\cdot}} (C_F - C_M)} = K^{2)} \tag{18}$$

und

$$C_M = \frac{K C_F C_{H^{\cdot}} C_S}{1 + K C_{H^{\cdot}} C_S}, \tag{19}$$

d. h.

$$-\frac{dC}{dt} = k C_M = \frac{k K C_F C_{H^{\cdot}} C_S}{1 + K C_{H^{\cdot}} C_S}. \tag{20}$$

Integriert:

$$t = \frac{1}{k K C_F C_H} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k C_F} (C_0 - C). \tag{21}$$

Wird dagegen bei der Bildung des Zwischenprodukts ein $H^{\cdot}$-Ion gebildet, dann ist

$$S + F \rightleftarrows M + H^{\cdot} \tag{22}$$

und

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k K C_F C_S}{C_{H^{\cdot}} + K C_S}. \tag{23}$$

Integriert:

$$t = \frac{C_{H^{\cdot}}}{k K C_F} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k C_F} (C_0 - C). \tag{24}$$

Betrachten wir die Gleichungen (20) und (23) näher, so sehen wir, dass durch den Eintritt des $H^{\cdot}$-Ions in den Bildungsprozess des Zwischenprodukts die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration nicht nur auf die resul-

---

[1]) Die $H^{\cdot}$-Ionen z. B. dadurch, dass sie die Dissoziation eines Säurecharakter besitzenden Zwischenprodukts zurückdrängen.

[2]) Auch hier müsste eigentlich die Gleichung (18) bei kleinen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen

$$\frac{C_M}{C_S (C_{H^{\cdot}} - C_M)(C_F - C_M)} = K$$

und gegen Ende der Reaktion

$$\frac{C_M}{(C_S - C_M)(C_{H^{\cdot}} - C_M)(C_F - C_M)} = K$$

heissen. Wir wollen aber uns hier mit ihrer vereinfachten Form (18) begnügen.

tierende Reaktionsgeschwindigkeit einen beschleunigenden bzw. hemmenden Einfluss ausüben, sondern auch für den Verlauf der kinetischen Kurve mit massgebend sein wird und dass die Variation der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration bei gegebenem Katalysator und bei allen anderen gleichen Bedingungen die Änderungen in der Reaktionsordnung selbst hervorrufen wird.

Es wird nämlich bei relativ sehr grossen Werten des Gliedes $KC_{H^{\cdot}} C_S$ [Gleichung (20)] und KC_S [Gleichung (23)] gegenüber 1 bzw. $C_{H^{\cdot}}$ die Reaktion in beiden Fällen nullter Ordnung

$$-\frac{dC}{dt} = kC_F$$

und folglich, was sehr bemerkenswert, in ihrer Geschwindigkeit vollständig unabhängig auch von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration (ebenso wie von der Konzentration des Substrates) sein. Dagegen ist bei kleinen $KC_{H^{\cdot}} C_S$- bzw. KC_S-Werten gegenüber 1 bzw. $C_{H^{\cdot}}$ die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dC}{dt} = kKC_F C_{H^{\cdot}} C_S \tag{25}$$

bzw.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kKC_F}{C_{H^{\cdot}}} \cdot C_S, \tag{26}$$

d. h. in einem Falle direkt, in dem anderen umgekehrt proportional der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration.

Da nun bei mittleren Werten von K die Grösse $C_{H^{\cdot}}$ und ihre Variation für das gegenseitige Verhältnis der Grössen 1 und $KC_{H^{\cdot}} C_S$ bzw. $C_{H^{\cdot}}$ und KC_S massgebend sein wird, so ist daraus ersichtlich, dass die kinetische Ordnung der Reaktion bei verschiedener $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionenkonzentration eine verschiedene sein muss.

Es ist hier natürlich vorausgesetzt, dass die bei der umkehrbaren Bildung des Zwischenprodukts verbrauchten bzw. gebildeten $H^{\cdot}$-Ionen bei dem weiteren unumkehrbaren Zerfall desselben wieder positiv bzw. negativ regeneriert werden, sonst würde man in diesem Sinne keine ideale katalytische Reaktion vor sich haben.

Wie stark der Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration auf den Verlauf der kinetischen Kurve sein wird, hängt von dem Spiel der Grössen K, $C_{H^{\cdot}}$ und C_S ab. Es ist klar, dass bei hohen Werten von K und C_S der $H^{\cdot}$-Ioneneinfluss auf die Reaktionsordnung zurücktreten wird und umgekehrt. Wie gross dieser Einfluss praktisch sein kann, wurde oben (S. 260) an dem Beispiel der Chromsäurekatalyse des H_2O_2 gezeigt.

6. Gleichzeitige Wirkung mehrerer Katalysatoren.

Es wurden von Brode die Vermutungen zur Erklärung der bei gleichzeitiger Wirkung mehrerer Katalysatoren beobachteten Verhältnisse (vgl. S. 260) wie folgt ausgesprochen:

„Die Erscheinungen lassen sich einmal dadurch erklären, dass im ersten Falle[1]) die beiden Katalysatoren sich völlig unbeeinflusst lassen, im zweiten Falle sie sich zu einem mehr oder weniger katalytisch wirksamen Körper verbinden. Eine andere Erklärung bieten (allerdings nicht für die verzögernde Wirkung) die Zwischenreaktionen, indem diese bei beiden Katalysatoren, das eine Mal bei additivem Verhalten, als nebeneinander geordnet nach dem Schema

$$H_2O_2 \begin{matrix} \nearrow Fe \searrow \\ \longrightarrow \\ \searrow M \nearrow \end{matrix} J',$$

dagegen bei verstärkender Wirkung als hintereinander geordnet, etwa

$$H_2O_2 \rightarrow Fe \rightarrow Cu \rightarrow J'$$

zu betrachten sind.“

Wie wir sehen werden, lassen sich die Verhältnisse bei gleichzeitiger Wirkung mehrerer Katalysatoren nach der hier bearbeiteten Theorie viel bestimmter und übersichtlicher darstellen, wobei die angeführten Vermutungen Brodes in ihrer ganz allgemeinen Form eigentlich als richtig beibehalten bleiben.

Von der Annahme, dass zwei gleichzeitig anwesende Katalysatoren „sich zu einem mehr oder weniger katalytisch wirksamen Körper verbinden“, wollen wir hier vollständig absehen, denn wir würden in diesem Falle einfach einen neuen Stoff als Katalysator vor uns haben, welchen wir ebensogut ausserhalb unseres Reaktionsgemisches herstellen könnten. Interessantere Verhältnisse würden schon in dem Falle vorliegen, wenn sich zwei Katalysatoren zu einem neuen Körper unvollständig vereinigen, so dass wir es dann eigentlich mit gleichzeitiger Wirkung von drei verschiedenen Katalysatoren zu tun hätten; aber auch ein solcher Fall würde nichts Spezifisches in unsere Betrachtungen mitbringen.

---

[1]) Bei additivem Verhalten und im zweiten Fall bei verstärkender bzw. vermindernder Wirkung.

Wir nehmen also im weiteren an, dass unsere gleichzeitig wirkenden Katalysatoren keine Verbindungen miteinander als solche eingehen. Im Einklang mit Brodes allgemeinen Schemata werden wir auch zwei prinzipiell verschiedene Fälle unterscheiden und zwar einerseits, wenn unsere Katalysatoren ihre Wirkung parallel ausüben und in ihrer Wirkung voneinander vollständig unabhängig sind und andererseits, wenn sie in ihrer Wirkung miteinander doch verbunden sind, indem sie gemeinsame Zwischenprodukte mit dem Substrat bilden, oder, was auf dasselbe herauskommt, bei der Bildung der Zwischenprodukte einander irgendwie beeinflussen.

Bei der unabhängigen Bildung der Zwischenprodukte wird man natürlich eher schon ein additives Verhalten erwarten können. Ein rein additives Verhalten wird man auch in diesem Falle nur dann erhalten, wenn beide Katalysatoren jeder einzeln und auch beide zusammen nach einer genau gleichen Ordnung reagieren. Dass dies nur sehr selten der Fall sein kann, ist schon oben ausdrücklich genug hervorgehoben worden[1]).

Es können nun andererseits die gleichzeitig anwesenden Katalysatoren, ohne als solche miteinander eine Verbindung einzugehen, bei der Reaktion mit dem Substrat eine gemeinsame Zwischenverbindung bilden nach der Gleichung

$$F_1 + F_2 + S = M \tag{27}$$

und zwar können sie dabei entweder nur diese einzige Zwischenverbindung M gemeinsam bilden oder ausser dieser gemeinsamen kann jeder Katalysator auch ein selbständiges Zwischenprodukt M_1 und M_2 mit dem Substrat geben nach den Gleichungen

$$F_1 + S \rightleftarrows M_1, \tag{28}$$

$$F_2 + S \rightleftarrows M_2 \tag{29}$$

und dann

$$M_1 + F_2 \rightleftarrows F_1 + M_2 \rightleftarrows M. \tag{30}$$

In dem zuerst genannten einfacheren Falle, wo nur eine einzige gemeinsam gebildete Zwischenverbindung M existiert, wo also

$$\frac{C_M}{C_S(C_{F_1} - C_M)(C_{F_2} - C_M)} = K, \tag{31}$$

[1]) Es wird übrigens gegen Ende der Reaktion, wo die Substratkonzentration nicht mehr so überwiegend gross gegen die Katalysatorenkonzentrationen ist, der kinetische Verlauf noch dadurch komplizierter, dass die Verteilung des Substrates zwischen den Katalysatoren gemäss ihren Affinitätskonstanten die Konzentrationen einzelner Zwischenprodukte und folglich die summare Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen wird.

ergibt sich die folgende bemerkenswerte Geschwindigkeitsgleichung, wenn man bei der Berechnung von C_M aus der Gleichung (31) das Glied C_M^2 als eine relativ sehr kleine Grösse vernachlässigt

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kKC_{F_1}C_{F_2}C_S}{1 + KC_S(C_{F_1} + C_{F_2})}, \tag{32}$$

wobei in extremen Fällen, wenn die Glieder 1 oder $KC_S(C_{F_1} + C_{F_2})$ entweder das eine oder das andere sehr klein sind,

$$-\frac{dC}{dt} = kKC_{F_1}C_{F_2}C_S$$

oder

$$-\frac{dC}{dt} = k\frac{C_{F_1} \cdot C_{F_2}}{C_{F_1} + C_{F_2}}.$$

Man sieht, dass die summare Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle proportional dem Produkte der Katalysatorenkonzentrationen ist. Aus der Gleichung (32) ist auch klar, dass in diesem Falle die Reaktionsordnung der gemeinsam katalysierten Reaktion eine prinzipiell andere ist als bei der getrennten Wirkung jedes einzelnen Katalysators.

Existieren gemäss den Gleichungen (28), (29) und (30) sowohl das gemeinsame M wie auch die separaten Zwischenprodukte M_1 und M_2 gleichzeitig, dann werden die noch viel komplizierteren Verhältnisse durch die Geschwindigkeitsgleichung (33) wiedergegeben

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_1K_1C_{F_1}C_S}{1 + K_1C_S} + \frac{k_2K_2C_{F_2}C_S}{1 + K_2C_S} + \frac{kKC_{F_1}C_{F_2}C_S}{1 + KC_S(C_{F_1} + C_{F_2})}, \tag{33}$$

aus welcher es wohl ersichtlich ist, dass die gemeinsame Wirkung zweier Katalysatoren eine höchst komplizierte Funktion der Konzentration der Katalysatoren und der Werte ihrer Affinitätskonstanten gegenüber dem reagierenden Stoff sowohl der Labilitätskonstanten der einzelnen Zwischenprodukte ist und dass von dem additiven Verhalten oder auch von dem Beibehalten derselben Reaktionsordnung keine Rede sein kann.

Ausserordentlich verwickelt werden nun endlich die Verhältnisse, wenn wir noch die in der Natur fast immer vorhandene Mitwirkung der $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen und anderer begleitenden Stoffe (vgl. S. 270) auf die gleichzeitige Wirkung mehrerer Katalysatoren mitberücksichtigen. Wir wollen aber hier auf diese Komplikationen nicht näher eingehen und begnügen uns damit, dass wir auch schon an den einfachsten Fällen gesehen haben, welche Möglichkeiten zu der quantitativen kinetischen Orientierung uns die hier dargelegte Betrachtungsweise der gleichzeitigen Wirkung mehrerer Katalysatoren gibt und

andererseits wie genau und eingehend man die Kinetik gemeinsam katalysierter Reaktionen studieren muss, um daraus irgendwelche Schlüsse über den Mechanismus gleichzeitiger Wirkung der Katalysatoren überhaupt ziehen zu dürfen.

Aus den angeführten Betrachtungen und Gleichungen kann man sehen, dass die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Katalysatoren ebensogut zu einer Verstärkung wie Verminderung der katalytischen Wirkung im Vergleich mit der Summe der Einzelwirkungen je nach dem gegenseitigen Verhalten entsprechender Gleichgewichts- und Labilitätskonstanten führen kann und dass z. B. die Zugabe eines Stoffes, der für sich allein die gegebene Reaktion kaum katalysiert, die katalytische Wirkung eines anderen Stoffes ausserordentlich stark vergrössern kann und umgekehrt die Zugabe eines für sich stark aktiven Katalysators die Wirkung eines anderen ebenso aktiven stark zurückdrängen kann, wenn sie gemeinsam ein stabileres, d. h. sich relativ langsam zersetzendes Zwischenprodukt mehr oder weniger vollständig bilden.

7. Die umkehrbare Bildung mehrerer Zwischenprodukte von einem einzigen Katalysator mit einem und demselben Substrat.

Dass ein und derselbe Katalysator mit einem und demselben reagierenden Stoff (Substrat) mehrere verschiedene Zwischenprodukte mit verschiedener Anzahl der Substratmoleküle überhaupt eingehen kann, ist einleuchtend.

Es sind solche Fälle in der Natur besonders bei den oxydativen Prozessen sehr verbreitet, wir wissen ja z. B. nach den Arbeiten von Riesenfeld[1]) u. a., dass man sogar präparativ eine Reihe von Überchromsäuren durch Behandlung entsprechender Chromsäuresalze mit Wasserstoffsuperoxyd darstellen kann.

Die kinetische Betrachtung solcher, wie wir sehen, sehr realen Fälle nach der hier entwickelten Theorie wird uns zu höchst interessanten Resultaten führen, dass auch bei einer idealen homogenen Katalyse die Reaktionsgeschwindigkeit beim Abfallen der Substratkonzentration sogar ein mehr oder weniger starkes Ansteigen aufweisen kann, wie dies z. B. von Spitalsky[2]) bei Chromsäure experimentell nachgewiesen worden ist.

Nehmen wir an, dass mehrere Zwischenprodukte M_1, M_2, M_3 usw. umkehrbar von dem Katalysator mit verschiedener Anzahl Substrat-

[1]) Ber. **38**, 1885, 3380, 3578 (1905).

[2]) Loc. cit. (S. 258).

moleküle gleichzeitig gebildet werden, dann werden die Konzentrationen der einzelnen gleichzeitig anwesenden Zwischenprodukte C_{M_1}, C_{M_2}, C_{M_3} bei gegebener Gesamtkonzentration des Katalysators und des Substrats durch ihre entsprechenden Affinitätskonstanten K_1, K_2, K_3 usw. bestimmt.

Jedes Zwischenprodukt kann seinerseits einer unumkehrbaren Zersetzung mit Rückbildung des Katalysators unterliegen und zwar mit einer seinem Labilitätsgrad entsprechenden Geschwindigkeit.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass einzelne Zwischenprodukte in verschwindend kleinen Konzentrationen auftreten, und andererseits, dass einzelne Zwischenprodukte sehr stabil sind und keine unumkehrbare Zersetzung erleiden, was ja in den Grössen der Affinitätskonstanten K_1, K_2, K_3 und der Labilitätskonstanten k_1, k_2, k_3 seinen Ausdruck findet.

Wir wollen hier zunächst den einfachsten Fall behandeln, wenn der Katalysator F mit dem Substrat S nur zwei verschiedene Zwischenprodukte M_1 und M_2 mit je einem und zwei Molekülen Substrat gleichzeitig reversibel bildet nach den Gleichungen

$$F + S \rightleftarrows M_1, \tag{34}$$

$$F + 2S \rightleftarrows M_2, \tag{35}$$

so dass

$$\frac{C_{M_1}}{C_S(C_F - C_{M_1} - C_{M_2})} = K_1, \tag{36}$$

$$\frac{C_{M_2}}{C_S^2(C_F - C_{M_1} - C_{M_2})} = K_2 \tag{37}$$

und

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C_{M_1} + k_2 C_{M_2}. \tag{38}$$

Die Auflösung von den Gleichungen (36), (37) und (38) führt zu der Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_F(k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2)}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2}. \tag{39}$$

Sind bei der Bildung der Zwischenprodukte auch noch die $H^\cdot$-Ionen beispielsweise in derselben Anzahl wie Substratmoleküle beteiligt gemäss den Gleichungen

$$F + S + H^\cdot \rightleftarrows M_1, \tag{40}$$

$$F + 2S + 2H^\cdot \rightleftarrows M_2, \tag{41}$$

dann wird die resultierende Geschwindigkeitsgleichung lauten

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_F(k_1 K_1 C_S C_{H^\cdot} + k_2 K_2 C_S^2 C_{H^\cdot}^2)}{1 + K_1 C_S C_{H^\cdot} + K_2 C_S^2 C_{H^\cdot}^2}. \tag{42}$$

Betrachten wir nun die einfachste Gleichung (39) näher, so sehen wir, dass der kinetische Verlauf einer solchen katalytischen Reaktion mit gleichzeitiger Bildung zweier Zwischenprodukte sehr kompliziert und durch die Grössenverhältnisse von Gleichgewichts- und Zersetzungskonstanten K_1, K_2 und k_1, k_2 bestimmt wird.

In extremen Fällen, wenn die Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_F(k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2)}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2} \tag{39}$$

wegen der relativen Kleinheit der Grössen K_1, K_2 und k_1 gegenüber der Grösse k_2 im Zähler und gegenüber 1 im Nenner die Form

$$-\frac{dC}{dt} = C_F k_2 K_2 C_S^2 \tag{43}$$

annimmt, haben wir eine einfache Gleichung zweiter Ordnung mit der Geschwindigkeit, welche bei Abnahme der Substratkonzentration in zweiter Potenz zu derselben abnimmt, und andererseits bei sehr kleinem k_2 und grossem K_2 und gleichzeitig kleinem K_1 und sehr grossem k_1 bekommen wir

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{C_F k_1 K_1 C_S}{K_2 C_S^2} = \frac{k_1 K_1}{K_2} \cdot \frac{C_F}{C_S}, \tag{44}$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional der Substratkonzentration. In dem ersten von diesen extremen Fällen ist es eben das zweite Zwischenprodukt M_2, welches wegen seiner relativ grösseren Labilität die katalytische Reaktion führt, während das erste Zwischenprodukt wohl sich gleichzeitig bildet, aber mit sehr kleiner Geschwindigkeit zersetzt wird. Im zweiten Falle bildet sich vorwiegend das zweite Zwischenprodukt M_2 mit grosser Affinitätskonstante K_2, die katalytische Reaktion aber selbst durch die grosse Labilität des sich in kleinen Konzentrationen befindenden und immer neu nachgebildeten ersten Zwischenprodukts M_1 kinetisch geführt wird.

So sehen wir, dass die Ordnung einer katalytischen Reaktion nicht nur durch labile (aktive), sondern auch durch die sich eventuell gleichzeitig bildenden stabileren (passiven) Zwischenprodukte bestimmt wird.

Es folgt aus der Möglichkeit des Ansteigens der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Substratkonzentration [Gleichung (44)], dass die Geschwindigkeitskurven solcher Reaktionen durch ein Maximum gehen werden. Je nach der Anzahl der sich gleichzeitig bildenden Zwischenprodukte, je nach dem relativen Verhältnis ihrer Affinitätskonstanten und je nach dem Grade ihrer Aktivität, d. h. Labilität, werden die Maxima bei verschiedenen Substratkonzentrationen liegen.

Es seien hier als Beispiele einige typische Gleichungen in bezug auf Maximumbildung analysiert. So wird z. B. die Reaktion, welche nach der Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 K_1 C_S C_F}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2} \tag{45}$$

verläuft (zwei Zwischenprodukte, von denen das zweite M_2 passiv ist, d. h. $k_2 = 0$ ist), ein Geschwindigkeitsmaximum, d. h.

$$\frac{\left(-\frac{dC}{dt}\right)}{dC} = 0$$

bei

$$C_S^2 = \frac{1}{K_2} \tag{46}$$

haben, während bei der Aktivität beider Zwischenprodukte [Gleichung (39)] die dem Geschwindigkeitsmaximum entsprechende Substratkonzentration durch die Gleichung

$$C_S^2 (k_2 K_1 K_2 - k_1 K_1 K_2) + 2 k_2 K_2 C_S + k_1 K_1 = 0 \tag{47}$$

bestimmt wird und schliesslich eine Reaktion mit drei gleichzeitigen Zwischenprodukten, die nach der Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^n + K_3 C_S} \tag{48}$$

verläuft, ihr Maximum und Minimum bei den durch die Gleichung

$$k_1 K_2 K_3 C_S^4 + 2 k_1 K_1 K_3 C_S^3 + k_1 K_1 K_2 C_S^2 + 2 k_2 K_2 C_S + k_1 K_1 = 0 \tag{49}$$

geregelten Substratkonzentrationen aufweisen wird.

Die nähere von Herrn N. Koboseff ausgeführte Analyse der Gleichungen (47) und (49) zeigt, dass die Gleichung (47) eine einzige reelle und positive Wurzel und die Gleichung (49) zwei solche haben kann, d. h. dass eine katalytische Reaktion, bei welcher sich zwischen Substrat und Katalysator gleichzeitig zwei Zwischenprodukte bilden, bei gegebenen dynamischen Verhältnissen der Bildung und Zersetzung der Zwischenprodukte durch ein Maximum der Geschwindigkeit und eine solche mit drei sich gleichzeitig bildenden Zwischenprodukten durch ein Minimum und ein Maximum verlaufen kann.

In dem letzten Kapitel werden wir diese Verhältnisse durch die zahlenmässigen Beispiele illustriert sehen.

8. Der Einfluss der $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen bei gleichzeitiger Bildung mehrerer Zwischenprodukte.

Aus der oben angeführten Gleichung (42) ist ersichtlich, wie mannigfaltig der kinetische Reaktionsverlauf variieren kann, wenn bei der

gleichzeitigen Bildung mehrerer Zwischenprodukte noch die Beteiligung der $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen an der Bildung bzw. Zersetzung derselben Platz hat.

In der Tat ist bei der gleichzeitigen Bildung auch schon zweier Zwischenprodukte der $H^{\cdot}$-Ioneneinfluss von solcher Natur, dass ein Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration je nach der Grössenordnung der Affinitätskonstanten ohne weiteres aus der Theorie folgt.

Differenzieren wir nämlich eine beliebige Geschwindigkeitsgleichung, in welcher die Beteiligung der $H^{\cdot}$-Ionen an der umkehrbaren Bildung der Zwischenprodukte mitberücksichtigt ist, nach $C_{H^{\cdot}}$, indem wir C_S als konstant ansehen, so bekommen wir z. B. aus der Gleichung (42) mit zwei aktiven Zwischenprodukten die der Bedingung $\frac{\left(-\frac{dC}{dt}\right)}{dC} = 0$ entsprechende Gleichung

$$K_1 K_2 C_S^2 (k_2 - k_1) C_{H^{\cdot}}^2 + k_2 K_2 C_S C_{H^{\cdot}} + k_1 K_1 = 0, \qquad (50)$$

d. h. eine der Gleichung (47) vollständig analoge Gleichung, aus der wir ersehen, dass der Differentialquotient der Reaktionsgeschwindigkeit nach der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration gegebenenfalls auch gleich Null sein kann.

9. Zahlenmässige Beispiele, die den komplizierten kinetischen Verlauf idealer katalytischer Reaktionen an Hand der entwickelten Theorie illustrieren.

Gemeinschaftlich mit N. Koboseff.

Es wird die Anwendung der hier entwickelten Theorie auf einzelne experimentelle Fälle den Gegenstand des experimentellen Teiles dieser Arbeit sowohl als den der weiteren Publikationen bilden. Wir beschränken uns deswegen hier darauf, zwei von den oben dargelegten typischsten Fällen zahlenmässig zu illustrieren.

Wir wollen zu diesem Zwecke eine Reaktion nehmen, bei welcher sich gleichzeitig zwei Zwischenprodukte aus einem Molekül des Katalysators und einem bzw. zwei Molekeln Substrat bilden und die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{C_F (k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2)}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2} \qquad (39)$$

wiedergegeben wird (siehe S. 276).

Wir setzen in die Gleichung (39) die willkürlichen Werte der Konstanten k_1, k_2, K_1 und K_2 ein und rechnen dann die Werte von der Reaktionsgeschwindigkeit V bei verschiedenen Substratkonzentrationen C_S aus. In der Tabelle 1 sind sieben solche Beispiele bei verschiedenen Konstantenwerten zusammengestellt.

Es sind die Konstantenwerte so variiert, dass ihre Werte nicht zu stark und jedenfalls in naturgemässen Grenzen schwanken und dabei einmal das mit niederer Molekelzahl des Substrats, das andere Mal das mit höherer Anzahl der Substratmoleküle sich bildende Zwischenprodukt mit seiner grösseren Affinität in den Vordergrund tritt und ebenso, dass die Geschwindigkeitskonstanten in verschiedenem gegenseitigen Verhältnis zueinander stehen.

In der Tabelle 1 stehen in den vier oberen horizontalen Reihen die Werte von jeder der vier Konstanten, so dass ihre für jeden einzelnen Fall angenommenen Werte in den vertikalen Reihen untereinander stehen. Für jede Konstantenkombination sind die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit V bei verschiedenen Substratkonzentrationen C_S berechnet.

Tabelle 1. Der kinetische Verlauf einer katalytischen Reaktion mit zwei Zwischenprodukten.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
K_1	10^{-7}	10^3	$5 \cdot 10^1$	8	8	$5 \cdot 10$	1·0
k_1	10^{-4}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	1·0
K_2	10^{-6}	$4 \cdot 10^{-3}$	10^2	10^5	10	10^2	10^5
k_2	$3 \cdot 10^2$	10^2	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	0
C_S	$V \cdot 10^{-4}$	$V \cdot 10^{-4}$	$V \cdot 10^{-4}$	$V \cdot 10^{-4}$	$V \cdot 10^{-4}$	$V \cdot 10^{-4}$	$V \cdot 10^{-4}$
1·5	6·75	6·0	7·74	1·0	4·0	3·24	0·044
1·0	3·0	4·0	6·95	1·0	4·7	4·0	0·1
0·8	1·92	3·2	6.50	1·0	5·1	4·4	0·16
0·6	1·08	2·4	5·80	1·0	5·5	5·0	0·28
0·5	0·75	2·0	5·40	1·0	5·7	5·4	0·40
0·4	0·48	1·6	4·87	1·0	5·8	5·84	0·63
0·3	0·27	1·2	4·20	1·0	5·8	6·36	1·11
0·2	0·12	0·8	3·33	1·0	5·46	6·93	2·5
0·1	0·03	0·4	2·15	1·0	4·26	7·3	10·0
0·08		0·32	1·84	1·01	3·80	7·2	
0·06		0·24	1·52	1·01	3·16	6·98	
0·05		0·196	1·33	1·01	2·80	6·72	
0·03		0·116	0·93	1·01	1·94	5·83	
0·02		0·076	0·69	1·02	1·38	4·90	
0·01		0·036	0·40	1·01	0·74	3·33	

Wir sehen also aus der Tabelle 1, dass stöchiometrisch vollständig analoge katalytische Reaktionen, bei welchen sich je zwei Zwischenprodukte mit je einem und zwei Molekeln des Substrats gleichzeitig umkehrbar bilden, kinetisch ebensogut nach der Kurve zweiter Ordnung (I), dann genau nach der Gleichung erster Ordnung (II) verlaufen können, dann wieder mit einer von der Substratkonzentration vollständig unabhängigen konstanten Geschwindigkeit IV, und schliesslich, wie eine autokatalytische Reaktion V, VI, VII mit einem

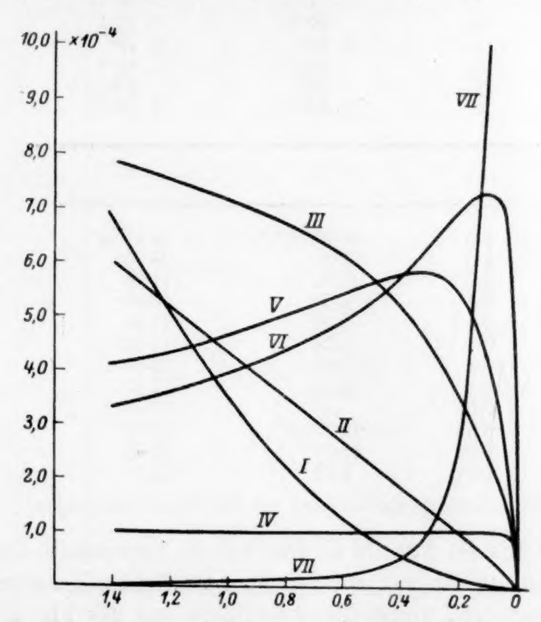


Fig. 1. Die Geschwindigkeitskurven bei zwei sich gleichzeitig bildenden Zwischenprodukten.

Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, dessen Lage wieder von dem gegenseitigen Verhältnis der Konstanten abhängt. Die der Tabelle 1 entsprechenden Geschwindigkeitskurven sind mit demselben Zeichen auf der Fig. 1 dargestellt, um an dem Kurvenbild diese Mannigfaltigkeit anschaulich zu machen.

In der Tabelle 2 sind zwei Beispiele angeführt, welche einer katalytischen Reaktion mit drei sich gleichzeitig umkehrbar bildenden Zwischenprodukten entsprechen. Hier sind nur solche Konstantenverhältnisse ausgewählt, bei denen die Bildung eines Minimums und eines Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit stark ausgeprägt ist.

Tabelle 2. Der kinetische Verlauf einer echt katalytischen Reaktion, bei der sich gleichzeitig drei Zwischenprodukte zwischen einer Molekel Katalysator und je einer, zwei oder drei Molekeln Substrat umkehrbar bilden.

$$V = -\frac{dC}{dt} = \frac{C_F(k_1 K_1 C_S + k_2 K_2 C_S^2 + k_3 K_3 C_S^3)}{1 + K_1 C_S + K_2 C_S^2 + K_3 C_S^3}.$$

	I	II
K_1	4	6
k_1	10^{-1}	10^{-1}
K_2	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
k_2	10^{-3}	10^{-3}
K_3	10^2	10^2
k_3	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$

C_S	V	V
1·5	$14{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$	$14{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$
1·0	11·80	12·38
0·7	10·34	11·25
0·5	9·55	10·90
0·4	9·36	11·10
0·3	9·56	11·84
0·2	10·56	13·80
0·1	12·16	17·57
0·07	—	18·10
0·05	12·20	17·04
0·04	11·10	15·75
0·03	9·42	10·0

Entsprechende Kurven sind auf der Fig. 2 aufgetragen.

Man sieht aus der Tabelle 2, dass sich so verwickelte Geschwindigkeitskurven sehr leicht und bei den so natürlichen Konstantengrössen realisieren lassen und ausserdem besonders aus der Fig. 2, wie empfindlich die Form der Geschwindigkeitskurve und ganz besonders die Lage des schön ausgeprägten Minimums und des sehr scharfen Maximums gegen das Konstantenverhältnis ist; denn es sind in beiden in der Tabelle 2 angeführten Beispielen aus sechs Paar Konstanten fünf genau die gleichen und nur die Gleichgewichtskonstante K_1, die dem niedersten Zwischenprodukt mit einem Molekel Substrat entspricht, ist im zweiten Falle bloss um 50% grösser, als im ersten.

Um Platz zu sparen, wollen wir davon absehen, die sehr interessanten zahlenmässigen Beispiele für die Abhängigkeit der Reaktionsordnung von den den Katalysator beeinflussenden $H^{\cdot}$-Ionen bei solchen katalytischen Reaktionen anzuführen, wo an der gleichzeitigen Bildung

mehrerer Zwischenprodukte die $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen mitbeteiligt sind. Es sei hier auf ein Ergebnis unserer Betrachtungen besonders hingewiesen, dass die eigentümliche Abhängigkeit der Fermentreaktionen von der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration dafür spricht, dass diese Reaktionen eventuell auch mit gleichzeitiger Bildung mehrerer Zwischenprodukte verlaufen.

Jedenfalls stellt der Umstand, dass der kinetische Verlauf bei der Sacharasewirkung sich durch die Henrische Gleichung, d. h. durch die einfachste Gleichung „erster Ordnung" (in unserer Fassung) wiedergeben lässt, noch keinen bindenden Beweis dafür dar, dass der tat-

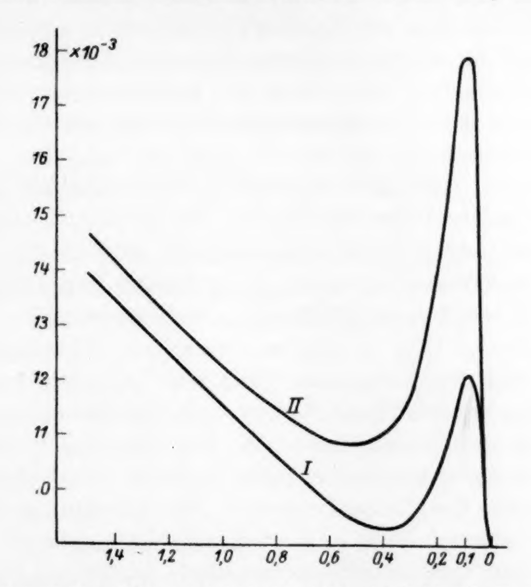


Fig. 2. Die Geschwindigkeitskurven bei drei sich gleichzeitig bildenden Zwischenprodukten.

sächliche Mechanismus der Reaktion eben dieser Gleichung entspricht. Denn man kann einen formell genau gleichen kinetischen Verlauf, z. B. die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Substratkonzentration, ebenso gut bei einer Gleichung erster Ordnung [Gleichung (4) bzw. (19)] wie auch bei einer zweiter und n-ter Ordnung [Gleichung (10) und (13)] bei entsprechenden Grössenverhältnissen der Affinitätskonstanten und genau so bei gleichzeitiger Bildung mehrerer Zwischenprodukte [Gleichung (44), Tabelle 1 Kolumne IV] erhalten.

Es lässt also die formelle Aufstellung einer Geschwindigkeitsgleichung und ihre auch so gute experimentelle Bestätigung in engen Grenzen der Konzentrationen noch nicht die Frage nach dem tatsächlichen Me-

chanismus der Reaktion entscheiden. Nur eine sehr genaue und dabei in weiten Grenzen der Substrat- und besonders $H^{\cdot}$-Ionkonzentration ausgeführte Untersuchung der Kinetik und der dabei auftretenden Änderungen in der Reaktionsordnung kann darüber Aufschluss geben.

Das tatsächliche Vorkommen solcher kinetisch komplizierter Fälle rein homogen katalytischer Reaktionen, wie sie in vorliegender Arbeit in ihren verschiedenen Formen entwickelt sind, ist genügend schon an dem Beispiel der Chromsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse von Spitalsky bewiesen worden. Dieser Fall ist nicht der einzige und es soll z. B. nächstens zur Publikation die schon abgeschlossene mit Herrn A. Funk durchgeführte Untersuchung von Molybdänsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse erscheinen, wo prinzipiell ähnliche in Einzelheiten aber von der Chromsäure bemerkenswert abweichende Verhältnisse auftreten.

Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass solche kinetisch komplizierten Fälle in der Natur viel mehr verbreiteter sind als man glaubt, und wenn sie nicht genügend bekannt und studiert sind, so ist dies unter anderem durch die eingebürgerte falsche Vorstellung erklärbar, dass normale katalytische Reaktionen nach ganzzähligen Exponenten verlaufen müssen. Gibt es aber andererseits viele katalytische Reaktionen, wie z. B. die klassischen Fälle der Zuckerinversion u. a., die tatsächlich den ganzzähligen Geschwindigkeitsgleichungen entsprechen, so bedeutet dieser Umstand nach den hier dargelegten Vorstellungen, dass auch solche katalytische Reaktionen in der Natur stark verbreitet sind, wo das Zwischenprodukt bei sehr kleiner Affinitätskonstante seiner Bildung einen sehr grossen Labilitätsgrad, d. h. eine sehr grosse Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante besitzt.

Es ist keinesfalls die Absicht vorliegender Arbeit gewesen, durch die entwickelte Theorie eine universelle Erklärung aller homogenen katalytischen Reaktionen zu geben. Im Gegenteil sollen die angeführten Betrachtungen vielmehr zeigen, dass der Erscheinungskomplex, den wir als homogene Katalyse bezeichnen, in der Tat viel komplizierter ist, als wir uns dies gewöhnlich vorstellen, und in vielen Fällen kaum einer erschöpfenden Untersuchung und Erklärung mit unseren noch so unvollkommenen experimentellen Mitteln zugänglich ist.

Inwiefern wir doch den dynamischen Mechanismus einer homogenen katalytischen Reaktion experimentell untersuchen können, und inwieweit die experimentellen Resultate den hier entwickelten Gesetzmässigkeiten Folge leisten, soll in dem nächstfolgenden experimentellen Teil geschildert werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gesetzmässigkeiten und Erscheinungen der homogenen Katalyse und der fermentativen Prozesse entwickelt, welche durch die Zwischenprodukttheorie in ihrer bisherigen Entwicklung nicht quantitativ erklärt und vorausgesehen werden. Es sind folgende:

a) Die komplizierten, von den gewöhnlichen Gleichungen der chemischen Kinetik stark unterschiedenen Fälle des kinetischen Verlaufs solcher katalytischen Reaktionen, die eine echte ideale Katalyse darstellen.

b) Die kinetische Spezifität der Katalysatoren.

c) Die speziellen komplizierten Verhältnisse bei gleichzeitiger Wirkung mehrerer Katalysatoren.

d) Die Rolle sekundärer Katalysatoren, d. h. der den Katalysator begleitenden und seine Wirkung beeinflussenden Stoffe, wie z. B. der $H^{\cdot}$-Ionen bei Oxydationen und Fermentreaktionen.

2. Es ist die von Henri für die Kinetik der Sacharasewirkung gegebene Gleichung im Zusammenhange mit den von Spitalsky seinerzeit ausgesprochenen Betrachtungen über die umkehrbare Bildung der katalytischen Zwischenprodukte für die katalytischen Reaktionen verschiedener Ordnung entwickelt worden.

3. Es wurde dabei der Begriff der Ordnung einer katalytischen Reaktion insofern präzisiert, als der Begriff der wahren chemischen Ordnung, unter welcher bei katalytischen Reaktionen die Anzahl der mit dem Katalysator zu dem Zwischenprodukt sich verbindenden Substratmoleküle verstanden wird, von der kinetischen Ordnung der Reaktion, d. h. der mathematischen Form ihrer Geschwindigkeitskurve prinzipiell unterschieden worden ist.

4. Es wurde gezeigt, dass die kinetische Ordnung einer katalytischen Reaktion durch die Grösse der Affinitätskonstante des Katalysators zu dem Substrat bestimmt wird und zwar so, dass eine katalytische Reaktion n-ter Ordnung nach verschiedenen kinetischen Gleichungen zwischen nullter und n-ter Ordnung verlaufen kann.

5. Es wurde gezeigt, dass die kinetische Spezifität der Katalysatoren eine unbedingte Folge der umkehrbaren Bildung langsam zerfallender Zwischenprodukte ist, insofern für jeden Katalysator die Anzahl der mit ihm in Verbindung tretenden Substratmoleküle und die für ihn spezifische Affinitätskonstante charakteristisch ist.

6. Es wurde gezeigt, dass der Temperatureinfluss sich bei katalytischen Reaktionen prinzipiell in der wenn auch nicht bedeutenden Änderung der Reaktionsordnung äussern muss.

7. Die die Wirkung eines Katalysators beeinflussenden Stoffe (sekundäre Katalysatoren oder Aktivatoren), hauptsächlich die $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen, können, je nachdem sie nur den Labilitätsgrad der Zwischenprodukte beeinflussen oder bei der umkehrbaren Bildung derselben teilnehmen, entweder nur die Zeiteinheit verändern oder auch die kinetische Ordnung der Reaktion bei gegebenem Katalysator verschieben.

8. Es wurde auf Grund der entwickelten Theorie gezeigt, dass die gleichzeitige Wirkung zweier Katalysatoren nur in ganz speziellen Fällen ein additives Verhalten ergeben kann, in den meisten Fällen aber sehr komplizierte, hauptsächlich durch die spezifischen Affinitäts- und Labilitätskonstanten geregelte Verhältnisse naturgemäss zu erwarten sind.

9. Es wurde im Zusammenhang mit der grossen experimentellen Wahrscheinlichkeit gleichzeitiger Bildung mehrerer Zwischenprodukte von Katalysator mit Substrat die kinetischen Gleichungen solcher katalytischen Reaktionen aufgestellt und gezeigt, wie mannigfaltig solche Reaktionen je nach dem Verhältnis der Affinitäts- und Labilitätskonstanten kinetisch verlaufen können bis zum Aufsteigen der Geschwindigkeitswerte mit Abnahme der Substratkonzentration und Bildung von Maxima und Minima der Geschwindigkeit.

10. Wenn bei der gleichzeitigen Bildung mehrerer Zwischenprodukte noch die sekundären Katalysatoren z. B. $H^{\cdot}$-Ionen teilnehmen, so wird sich ihr Einfluss (vgl. 7.) auf die Reaktionsordnung bei entsprechenden Affinitäts- und Labilitätsverhältnissen in der Weise äussern, dass das Vorhandensein eines Optimums ihrer Wirkung möglich wird, ähnlich wie es bei Fermentreaktionen der Fall ist.

11. Es ist die starke Abhängigkeit der Form von Geschwindigkeitskurven von den Grössenverhältnissen der Affinitäts- und Labilitätskonstanten bei sonst gleichen Bedingungen an zwei typischsten Beispielen zahlenmässig gezeigt worden.

Über das Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs im Ultraviolett.

Von

K. F. Bonhoeffer und **W. Steiner.**

(Mit 1 Tafel.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 27. 4. 26.)

Die Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe im Ultraviolett sind nur wenig untersucht. Ihre ungefähre Lage und ihren Verlauf kann man aus den Aufnahmen von Coehn und Stuckardt[1]) entnehmen. Am weitesten im langwelligen Gebiet liegt das Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs, für welchen Warburg bei drei verschiedenen Wellenlängen die Extinktionskoeffizienten ermittelt hat. In diesem Absorptionsgebiet wird der Jodwasserstoff nach Warburg[2]), der Forderung des Äquivalentgesetzes entsprechend, in Wasserstoff und Jod zersetzt, so dass pro absorbiertes Quant zwei Moleküle Jodwasserstoff zerfallen.

Im Hinblick auf die Unsicherheit, die über den Mechanismus des photochemischen Primärprozesses herrscht, schien es uns wünschenswert, näheres über das Absorptionsspektrum zu wissen. Wäre das Absorptionsspektrum ein ausgesprochenes Bandenspektrum, so könnte als erwiesen gelten, dass der Primärprozess eine Molekülanregung darstellt, wie es nach Stern und Volmer[3]) wohl jetzt allgemein angenommen wird. Bei einer primären Dissoziation des Moleküls aber sollte man, so weit man sich hier überhaupt theoretische Vorstellungen bilden kann, ein kontinuierliches Absorptionsgebiet erwarten. Aus dem vorliegenden Material kann man hierüber keine Entscheidung treffen, da bei den Absorptionsversuchen stets Linienspektren als Lichtquellen verwandt wurden. Wir haben daher das Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs mit einer kontinuierlichen Lichtquelle im Gebiet zwischen 3000 und 2300 Å untersucht und dabei auch auf niedere Drucke Wert gelegt, um gegenseitige Beeinflussungen der Moleküle nach Möglichkeit auszuschalten.

---

1) A. Coehn und K. Stuckardt, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 722 (1916).

2) E. Warburg, Ber. Preuss. Akad. Wiss. 1918, S. 300.

3) O. Stern und M. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **19**, 275 (1920).

Beschreibung der Versuche.

Für die meisten Versuche stand uns ein Hilgerscher Quarzspektrograph mittlerer Grösse zur Verfügung. Bei den abschliessenden Aufnahmen konnten wir dank der Freundlichkeit von Herrn Präsident Paschen und Herrn Prof. Gehrcke das grosse Rowland-Gitter der Reichsanstalt (6·5 m Kr.-R., 20000 Striche pro Zoll) in der ersten Ordnung verwenden.

Als Lichtquelle diente uns nach einigen Vorversuchen mit dem Aluminium-Unterwasserfunken bei den Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen eine Gehlhoff-Lampe[1]). Der etwa 2 cm lange Wolframdraht (0·8 mm Durchmesser) wurde mit ungefähr 55 Amp. bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt. Bei den Gitteraufnahmen, bei denen lange Belichtungszeiten erforderlich waren, erwies sich die Lampe als ungeeignet. Wir benutzten daher das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, das in einem mit Wechselstrom betriebenen, innen versilberten Geissler-Rohr nach den Angaben von Gehrcke und Lau[2]) erzeugt wurde[3]). Neben der grossen Betriebssicherheit des Rohrs hatte dies Spektrum selbst den Vorzug eines sehr langsamen Intensitätsabfalls nach kurzen Wellenlängen; auch ist die Intensität der Strahlung bei dem Wasserstoffrohr den kleinen Spannungsschwankungen des Netzes gegenüber unempfindlicher, als bei dem Temperaturstrahler, wo Temperaturschwankungen grosse Intensitätsänderungen im Ultraviolett hervorrufen.

Als Absorptionsgefäss diente eine Quarzzelle (30 cm lang, 4 cm Durchmesser). Der Faden der Gehlhoff-Lampe wurde, nachdem der Strahlengang für den Durchtritt durch die Absorptionszelle parallel gemacht war, auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Das aus dem Wasserstoffrohr austretende Strahlenbündel war so wenig divergent, dass sich ein besonderes Parallelmachen erübrigte.

Der Jodwasserstoff wurde aus wässeriger Jodwasserstofflösung und Phosphorpentoxyd hergestellt und durch mehrfache fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Wegen der Lichtzersetzlichkeit musste mit strömendem Gase gearbeitet werden. Zu diesem Zwecke destillierte im Vakuum der kondensierte Jodwasserstoff in kontinuierlichem Strom aus einem Bad von konstanter Temperatur durch die Quarzzelle in ein Ausfriergefäss, das mit flüssiger Luft gekühlt war. Um bei

[1]) G. Gehlhoff, Zeitschr. f. techn. Physik **1**, 224 (1920).

[2]) E. Gehrcke und E. Lau, Ann. d. Physik **76**, 673 (1925).

[3]) Den Herren Dr. Janicki und Lau danken wir für die Freundlichkeit, mit der sie uns hierbei behilflich waren.

Drucken zu arbeiten, die niedriger waren als dem Sättigungsdruck des Jodwasserstoffs bei einer Kältemischung von Aceton-Kohlensäure entspricht, erwies es sich als vorteilhaft, eine Bremskapillare vor der Zelle anzubringen. Eine zweite Kapillare befand sich vor dem Ausfriergefäss.

Die Drucke in der Zelle wurden durch Änderung der Badtemperaturen und Kapillaren variiert. Da für Drucke zwischen 10 und $^1/_{10}$ mm die gewöhnlichen manometrischen Methoden wegen der Reaktionsfähigkeit des Jodwasserstoffs nicht in Frage kommen, haben wir parallel zur Zelle eine Kugel von 6 Liter Inhalt geschaltet. Durch gleichzeitiges Schliessen zweier Hähne wurde das gemessene Volumen Jodwasserstoff abgesperrt, an einem seitlichen mit Schliff versehenen Ansatz mit flüssiger Luft ausgefroren und mit *NaOH* titriert.

Ergebnisse.

Bei keiner Aufnahme mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen, bei denen die Drucke zwischen 0·2 und 10 mm *Hg* variiert wurden, war ein Anzeichen von Struktur vorhanden. Die Spaltbreite betrug $^3/_{100}$ mm. Eine Orientierung über die erzielte Auflösung gaben die den Kupferbogen, der als Vergleichsspektrum benutzt wurde, begleitenden *NO*-Banden (dritte positive Stickstoffgruppe) die auf den Originalaufnahmen bis zu den Kanten Struktur erkennen liessen. Es ist daher nicht zu erwarten, dass der kontinuierliche Verlauf des *HJ*-Spektrums durch ein zu geringes Auflösungsvermögen des Spektrographen vorgetäuscht ist.

Diese Erwartung wurde durch die Aufnahme mit dem Rowland-Gitter bestätigt. Bei beiden Aufnahmen, von denen die eine bei etwa 1 mm und die andere bei etwa 15 mm Druck gemacht wurde, war der Verlauf des Absorptionsspektrums wieder vollkommen kontinuierlich. Es setzte bei der ersten Aufnahme bei etwa 2550 Å und bei der zweiten bei etwa 2900 Å ein. Für die Gitteraufnahme musste der Spalt weiter gestellt werden, um die nötige Intensität zu erhalten. Bei der angewandten Spaltstellung, die noch immerhin eine Belichtungszeit von 48 Stunden erforderlich machte, betrug die mit dem Komparator ausgemessene Breite der Linien des Viellinienspektrums im Mittel 0·45 Å. Aus dem durch die Messung von Imes gut bekannten Werten der Trägheitsmomente der anderen Halogenwasserstoffe ist für *HJ* der Wert $J = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-40}$ abzuschätzen. Berechnet man mit diesem Werte nach der Bandentheorie den Abstand zweier Linien eines Zweiges in der Nähe der Kante, so erhält man in un-

serem Gebiet etwa 0·9 Å. Er ist also etwa doppelt so gross, wie die Linienbreite und müsste auf unseren Aufnahmen zu sehen sein.

Auf allen Aufnahmen des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums war *Hg* 2537 als feine Absorptionslinie sichtbar.

Diskussion der Versuche.

Nach diesen Versuchen scheint uns das Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs im Gebiet 3000 bis 2300 Å kontinuierlich zu sein. In der Tat wäre die gegenteilige Annahme, dass das Spektrum ein aus feinen, nicht aufgelösten Linien bestehendes Bandenspektrum darstelle, schon vom Standpunkt der Warburgschen Ergebnisse nicht leicht verständlich[1]), da dann nicht eine Bestätigung des Beerschen Gesetzes für eine willkürlich herausgegriffene Gruppe von Funkenlinien hätte erwartet werden können.

Dies Ergebnis ist vom Standpunkt der Stern-Volmerschen Auffassung von der photochemischen Primärreaktion der Jodwasserstoffzersetzung überraschend. Wenn man angesichts der niederen Drucke die Möglichkeit gering bewertet, dass abnorme Druckverbreiterungen (Starkeffekte, Resonanzwirkung) die Linien zum Verschwimmen bringen, so liegt es am nächsten, eine primäre Dissoziation[2]) des Moleküls anzunehmen. Es kommt nur die Dissoziation in zwei neutrale Atome in Frage, weil nach den Versuchen von Knipping[3]) im untersuchten Absorptionsgebiet des Jodwasserstoffs keine Ionisation auftritt. Der Fall wäre nicht ganz ohne Analogie, da nach der Deutung des Meckeschen[4]) Kantenschemas des Jodspektrums durch Franck[5]) und Dymond[6]) auch beim Jodmolekül im Kontinuum ein Zerfall in ein angeregtes und ein normales Atom eintreten kann. Im Gegensatz zu diesem Fall wäre hier anzunehmen, dass gleich beim Elektronensprung die Bindung der Atome so gelockert wird, dass sie auseinanderfliegen

---

[1]) Was man bei einem aus feinen Linien bestehenden Bandenspektrum als Extinktionskoeffizient messen kann, ist nur ein Mittelwert; für diesen könnte das Beersche Gesetz nur durch Zufall erfüllt sein.

[2]) V. Henri nimmt zur Deutung des kontinuierlichen Verlaufs mancher Spektren an, dass es einen „prädissoziierten“ Zustand gibt, in dem das Molekül ungequantelt existieren kann. Zu dieser Vorstellung möchten wir erst dann greifen, wenn bei nachgewiesenem echten Kontinuum der Zusammenhalt des Moleküls nach dem Absorptionsprozess sichergestellt ist (V. Henri, La structure des molecules, Paris 1925).

[3]) P. Knipping, Zeitschr. f. Physik **7**, 328 (1921).

[4]) R. Mecke, Ann. d. Physik **71**, 104 (1923).

[5]) J. Franck, Trans. Faraday Soc. 1926.

[6]) E. G. Dymond, Zeitschr. f. Physik **34**, 553 (1925).

können. Es bleibt die Frage noch offen, was mit der überschüssigen Energie geschieht, da das Absorptionsspektrum erst bei Wellenlängen einsetzt, deren Energiewert grösser ist, als die Dissoziationswärme von *HJ*. In Frage käme teilweise Ausstrahlung, Anregung des Jodatoms, Umwandlungen in Translationsenergie.

Eine Untersuchung über die Quantenempfindlichkeit der photochemischen Jodwasserstoffzersetzung bei niederen Drucken und bei Jodzusatz, die von dem einen von uns auf Anregung von Herrn Prof. Bodenstein[1]) in Angriff genommen wurde, wird voraussichtlich auch die Schlüsse über die Natur des Absorptionsspektrums eindeutiger gestalten können. Weiter sind Versuche über eine eventuelle Fluoreszenz im Gange.

Nachtrag bei der Korrektur: Nach Abschluss unserer Arbeit erschien eine Untersuchung von Leifson[2]) über die Absorptionsspektra einer grossen Zahl von Gasen im Schumanngebiet. Bei *HCl* findet er vier breite Absorptionsgebiete, die sich von λ 2150 bis 1850, 1750 bis 1650, 1580 bis 1290 Å und von 1270 Å bis zum Ende des Beobachtungsgebiets (1250 Å) erstrecken. Leifson betont, dass deren kontinuierliches Aussehen vom Standpunkt der Bandentheorie unverständlich sei. Wir möchten auch hier glauben, dass eine primäre Dissoziation in Betracht zu ziehen ist. Die verschiedenen Gebiete wären dann am besten verschiedenen Elektronensprüngen zuzuordnen. Das völlige Fehlen der Emissionsspektra der Halogenwasserstoffe, worauf neuerdings wieder von Turner[3]) hingewiesen wurde, spricht auch für unsere Auffassung.

Über den allgemeinen Verlauf des Absorptionsspektrums von *HJ* über ein grösseres Wellenlängengebiet haben wir uns durch Aufnahmen mit einem Steinheilschen Quarzspektrographen kleiner Auflösung und Dispersion unterrichtet (vgl. Tafel). Auf der Originalplatte setzt die Absorption bei etwa 2800 Å ein und wird in gleichmässigem Anstiege erst unterhalb 2300 Å vollständig.

Zusammenfassung.

1. Das Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs wird im Gebiete von 3000 bis 2300 Å mit einer kontinuierlichen Lichtquelle (Gehlhoff-Lampe, kontinuierliches Wasserstoffspektrum) bei Drucken zwischen

---

1) Vgl. M. Bodenstein und F. Lieneweg, Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 123 (1926).

2) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73 (1926).

3) L. A. Turner, Physic. Rev. **27**, 397 (1926).

25 und 0·2 mm *Hg* untersucht. Es erweist sich bei Aufnahmen mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen mittlerer Grösse und einem grossen Rowlandschen Konkavgitter (6·5 m K. R., erste Ordnung) als kontinuierlich. Als allgemeiner Verlauf ergibt sich aus Aufnahmen mit einem kleineren Steinheilschen Quarzspektrographen ein gleichmässiger Anstieg der Absorption nach kürzeren Wellenlängen hin.

2. Die Bedeutung des Resultats für den photochemischen Primärprozess der *HJ*-Zersetzung wird diskutiert. Der kontinuierliche Charakter des Absorptionsspektrums macht die Annahme einer primären Dissoziation des *HJ*-Moleküls wahrscheinlich.

Herrn Prof. Dr. Gehrcke sind wir für sein liebenswürdiges und hilfsbereites Entgegenkommen bei der Überlassung seiner Gitteraufstellung zu grossem Dank verpflichtet. Dem einen von uns war die Ausführung der Arbeit durch Mittel der Notgemeinschaft ermöglicht, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Beiträge zur Kenntnis der Mischkristalle[1].

Von

Tom. Barth und **Gulbrand Lunde.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 5. 26.)

Inhalt.

1. Allgemeine Voraussetzungen für die Bildung von Mischkristallen.

Die Fähigkeit zweier Körper Mischkristalle zu bilden ist stets als ein Zeichen chemisch kristallographischer Verwandtschaft betrachtet worden.

Die Erforschung der Kristallstrukturen in den letzten Jahren hat gezeigt, dass die rein chemische Verwandtschaft bei der Ableitung der Isomorphiebeziehungen immer mehr in den Hintergrund gerückt wird, während der geometrische Aufbau der Molekül- und Atomgruppen, und deren absoluten Grössen massgebend sind.

Bei der Betrachtung isomorpher Gemische müssen mit Retgers[2] folgende Fälle unterschieden werden. Es liegt bei gleicher Struktur der Komponenten eine komplette Mischungsreihe vor, oder aber die Mischbarkeit ist mehr oder weniger begrenzt. Bei grossem Unterschied der Molvolumina ist im allgemeinen überhaupt keine Mischbarkeit nachzuweisen. Es tritt aber oft in der Reihe ein isoliert stehendes Doppelsalz auf; so wurden bei den Mischungen von $AgCl—TlCl$ und $AgBr—TlBr$ Doppelsalze von der Zusammensetzung $2\,AgCl \cdot 3\,TlCl$ bzw. $2\,AgBr \cdot 3\,TlBr$ nachgewiesen. Es können aber die beiden Komponenten

---

[1]) Der vorliegende Aufsatz wurde von dem Einen von uns (G. Lunde) in der Sitzung der Berner Chemischen Gesellschaft am 19. Mai 1926 vorgetragen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 461 (1890).

verschiedene Strukturen haben, und trotzdem beträchtliche Mischbarkeit aufweisen. Dieser Fall ist als „Isodimorphie" bezeichnet worden. Unter Isodimorphie versteht man die Fähigkeit zweier Substanzen in je zwei paarweise isomorphe Modifikationen zu kristallisieren, wobei häufig die eine nicht in freiem Zustande bekannt ist, sondern nur als isomorphe Beimengung auftritt.

In der vorliegenden Arbeit sind besonders Fälle dieser Art untersucht worden[1]. So wurde begrenzte Mischbarkeit von *CuCl* und *AgCl*, und bei *TlJ—TlCl* nachgewiesen, während *AgJ—AgBr* und *TlJ—TlBr* lückenlose Mischungsreihen bilden, trotz verschiedener Strukturen bei gewöhnlicher Temperatur. Bei *CuJ—AgJ* wurde auch vollständige Mischbarkeit festgestellt; der Wurtzittyp des *AgJ* ist aber mit dem Zinkblendetyp so nahe verwandt, dass von einem eigentlichen Unterschied der Strukturen in diesem Falle vielleicht nicht gesprochen werden kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zwei Verbindungen Mischkristalle zu bilden vermögen, wenn sie in gleichen oder ersetzbaren Kristallgittern kristallisieren können, und in demselben Gittertypus kristallisierend ähnliche Gitterdimensionen aufweisen[2].

Um ein Bild darüber zu gewinnen, wie gross der Unterschied der Gitterdimensionen sein kann, um noch vollständige Mischbarkeit zu ermöglichen, drücken wir mit R. J. Havighurst, E. Mach jr. und F. C. Blake[3] die Differenzen der Gitterdimensionen in folgender Weise in Prozenten aus:

$$\Delta = 100 \frac{a_1 \div a_2}{\frac{1}{2}(a_1 + a_2)},$$

wo a_1 und a_2 die Gitterkonstanten der Komponenten darstellen. Die genannten Autoren fanden, dass die Grenze der vollständigen Mischbarkeit für die Alkalihalogenide ungefähr bei $\Delta = 5\,\%$ liegt.

Für *TlJ—TlBr*, die eine lückenlose Reihe von Mischkristallen im *CsCl*-Typus bilden, erhalten wir $\Delta = 5{\cdot}11\,\%$, für *CuJ—AgJ* im Zinkblendetypus $7{\cdot}08\,\%$, für Mischkristalle von *AgJ—AgBr* im *NaCl*-Typus unter Anwendung des interpolierten Wertes für *AgJ*, $a_0 = 6{\cdot}1$ Å, etwa $5{\cdot}8\,\%$. Die Schwermetallhalogenide vermögen demnach lücken-

---

[1] In einer vorläufigen Mitteilung [Norsk geol. Tidsskrift **8**, 293 (1925)] sind einige der hier diskutierten Tatsachen kurz erörtert worden.

[2] Über die Bedeutung der Feldwirkung der Ionen für die Isomorphiebeziehungen vgl. H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922).

[3] Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 29 (1925).

lose Mischkristallreihen zu bilden mit viel grösserem prozentischen Unterschied der Gitterdimensionen der Komponenten als die Alkalihalogenide.

Die bisher aufgestellte Forderung für die Möglichkeit der Mischkristallbildung, dass die Differenz der Ionenabstände bei Zimmertemperatur nur etwa 5 % betragen können, hat also jedenfalls keine allgemeine Gültigkeit[1]).

Ausserdem kennt man vereinzelte Fälle, beispielsweise bei Aluminium—Gold, wo trotz ähnlicher Gitterdimensionen keine Mischbarkeit vorliegt, was in einer verschiedenen Gruppierung der Aussenelektronen begründet sein dürfte[2]).

2. Über die Konstitution der Mischkristalle.

Über den Aufbau der Mischkristalle und die Verteilung der Atome in denselben lagen verschiedene Ansichten vor, bis L. Vegard[3]) durch Röntgenaufnahmen zeigen konnte, dass die Mischkristalle derart aufgebaut sind, dass die eine Komponente von der anderen durch regellose Substitution ersetzt wird, unter Beibehaltung desselben Kristallgitters. Im Gegensatz zu dieser Annahme hat G. Tammann[4]), besonders auf seine Untersuchungen über die Resistenzgrenzen der Mischkristalle gestützt, die Hypothese aufgestellt, dass sich mit Vorliebe eine regelmässige oder „normale" Verteilung der Komponenten einstellen sollte[5]).

Inzwischen haben sowohl G. Masing[6]) als auch G. Borelius[7]) gezeigt, dass die Resistenzgrenzen sich auch unter Annahme einer regellosen Verteilung der Komponenten erklären lassen.

M. v. Laue[8]) hat ferner gezeigt, dass bei einer derartigen „normalen" Atomverteilung im Sinne Tammanns neue Interferenzlinien

---

[1]) Vgl. H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 467 (1924).

[2]) Vgl. dazu die zusammenfassende Arbeit von J. A. M. van Liempt, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **45**, 203 (1926) über Mischkristallbildung bei Metallpaaren.

[3]) L. Vegard und H. Schjelderup, Physik. Zeitschr. **18**, 93 (1917).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **107**, 1 (1919).

[5]) M. Le Blanc und A. Rössler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **143**, 1 (1925), finden bei der Untersuchung des Auflösungsvorganges an (*Ag*, *Na*) *Cl*-Mischkristallen die Resistenzgrenzen Tammanns nur in roher Annäherung bestätigt. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **143**, 76 (1925), wendet dagegen ein, dass (*Ag*, *Na*) *Cl*-Mischkristalle schwer homogen erhalten werden.

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie.

[7]) Ann. d. Physik (4), **74**, 216 (1925).

[8]) Ann. d. Physik **56**, 493 (1918).

auftreten müssten. Mehrere Forscher[1]) haben sich erfolglos bemüht, diese neuen Linien nachzuweisen. Tammann[2]) bemerkt dazu, dass die normale Atomverteilung im allgemeinen, der langsamen Diffusion in Salzen wegen, sich erst nach längerem Tempern einstellen wird, und dass eine nicht vollständige, regelmässige Verteilung das Auftreten der neuen Interferenzmaxima verhindern würde, und hat durch Versuche gezeigt, dass die Bestimmung der Auflösungswärme ein viel empfindlicheres Mittel für den Nachweis derartiger Unterschiede im Aufbau der Mischkristalle ist.

Später hat M. v. Laue[3]) bewiesen, dass, wenn man von Mischkristallen völliger Ungeordnetheit bis zu strengster regelmässiger Verteilung übergeht, zu den anfangs vorhandenen Reflektionslinien des Gitters allmählich die Linien des Übergitters hinzutreten, und dass also der letzterwähnte Einwand Tammanns unberechtigt ist.

E. C. Bain[4]) gibt an, nach sorgfältigem Tempern von Kupfer—Gold- und Molybdän—Wolfram-Legierungen, die „normale" Verteilung der Atome durch Auftreten der Tammannschen Linien nachgewiesen zu haben.

Es wurden auch in einigen weiteren Fällen Überstrukturen nachgewiesen[5]).

M. v. Laue (loc. cit.) deutet aber diese Mischkristalle als chemische Verbindungen, die ihrer sehr geringen Bildungswärmen wegen bei der thermischen Analyse leicht übersehen werden. Zu dieser Annahme neigen auch Johansson und Linde (loc. cit.). Es ist jedoch zu bemerken, dass auch die Bildung der Mischkristalle von einer Wärmetönung begleitet wird[6]). Es kommt also bei derartigen Überstrukturen letzten Endes auf eine Definitionsfrage hinaus. Dass sich, wie Tammann meint, stets mit Vorliebe eine normale Anordnung einstellt, muss aber immerhin als eine offene Frage bezeichnet werden.

Bei den zahlreichen in vorliegender Arbeit untersuchten Mischkristallen wurden in keinem Fall, auch nicht bei den längere Zeit getemperten, Interferenzlinien gefunden, die von einer normalen Verteilung gefordert werden müssten.

---

[1]) B. H. Broomé, Zeitschr. f. anorg. Chemie **143**, 60 (1925); A. E. van Arkel, Physica **4**, 33 (1924).

[2]) G. Tammann und W. Krings, Zeitschr. f. anorg. Chemie **130**, 229 (1923).

[3]) Ann. d. Physik **78**, 167 (1925).

[4]) Chem. Met. Eng. **26**, 655; **28**, 65 (1923).

[5]) G. Phragmén, Stahl und Eisen Nr. 9, 1925, Fe_3Si; C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. d. Physik **78**, 439 (1925), *PdCu*, Cu_3Au, *CuAu*.

[6]) Vgl. H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **6**, 77 (1923).

3. Volumenverhältnisse in Mischkristallreihen.

Die schon längst erkannte Ähnlichkeit zwischen flüssigen und festen Gemischen kommt besonders dadurch zum Ausdruck, dass viele ihrer Eigenschaften additiv sind. So fand Retgers[1]), auf sehr genaue Dichtebestimmungen an Mischkristallen gestützt, dass das Molekularvolumen eines Mischkristalls sich additiv aus den Molekularvolumina der Komponenten berechnen lässt, oder mit anderen Worten, dass das Volumen der Elementarzelle proportional den Molprozenten ist.

Bezeichnet man in einem kubischen Mischkristall die Gitterkonstanten der Komponenten mit a und b, und die des Mischkristalls mit r, enthalten ferner die Mischkristalle x Molprozente der Komponente a und $1 - x$ Molprozente von b, erhält man die Gleichung:

$$r^3 = a^3 x + b^3 (1 - x) \qquad (1)$$

als den mathematischen Ausdruck des Gesetzes von Retgers.

Unter Anwendung der allgemeinen Gittertheorie zeigten aber Grimm und Herzfeld[2]), dass die Gitterkonstante eines Mischkristalls sich aus der folgenden Gleichung berechnen lässt:

$$r^{n-1} = a^{n-1} \cdot x + b^{n-1} \cdot (1 - x), \qquad (2)$$

wo n der Abstossungsexponent ist, und durch den Minimalwert der potentiellen Energie definiert wird. (Verschwinden der Kraft.)

Aus seinen Messungen an Mischkristallen von KCl und KBr fand L. Vegard[3]), dass die Gitterkonstante proportional den Molprozenten ist, und gelangte also zum folgenden Ausdruck:

$$r = a \cdot x + b (1 - x). \qquad (3)$$

Der Exponent $n - 1$ der Gleichung (2) ist also bei ihm gleich 1 gesetzt worden. Nach der Gittertheorie sollte man aber für die Alkalihalogenide für den Exponenten etwa 8 erwarten, in Übereinstimmung damit, dass für den Abstossungsexponenten n, Werte zwischen 7 und 10 gefunden wurden[4]). Grimm und Herzfeld (loc. cit.) haben aber gezeigt, dass die Messungen Vegards als Beweis für die Richtigkeit der Formel (3) nicht angesprochen werden können, da seine Mes-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 497 (1889); vgl. auch B. Gossner, Zeitschr. f. Krist. **43**, 130 (1907); **44**, 417 (1908).

[2]) Zeitschr. f. Physik **16**, 79 (1923).

[3]) Zeitschr. f. Physik **5**, 17 (1925); vgl. auch A. Erdal, Vid. Akad. Avhandlinger I, **12**, Oslo 1925; Toshiwo Sasahara, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1), **14**, 33, fand bei Mischkristallen KCl—KBr ebenfalls, dass die Gitterkonstante eine lineare Funktion der Zusammensetzung war.

[4]) Vgl. M. Born, Fortschr. d. math. Wiss. **4**, 2. Aufl., S. 735.

sungen innerhalb der Fehlergrenzen allen Werten von $n - 1$ zwischen 1 und 9 genügen.

Grimm und Herzfeld haben ferner gezeigt, wie man durch Anwendung der Kristallgittertheorie von Born und Landé die Bildungswärme der Mischkristalle berechnen kann, wenn man ihre Gitterabstände kennt. Die berechneten Werte der Alkalihalogenide stimmen mit den experimentell ermittelten Bildungswärmen dann am besten überein, wenn $n - 1$ gleich 3 gesetzt wird.

R. J. Havighurst, E. Mach jr. und F. C. Blake[1]) haben eine grosse Reihe von Mischkristallen der Alkalihalogenide untersucht. Die meisten untersuchten Systeme stimmen mit einem Exponenten $n - 1$ gleich 1 oder 3 überein. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Werten lässt sich innerhalb der Genauigkeit der Messungen nicht treffen, während der Wert $n - 1 = 8$ mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Die genannten Autoren fanden aber bei Mischkristallen von NH_4Br—NH_4J und KBr—KJ, dass ein Zusatz der Jodverbindung zunächst eine Abnahme der Gitterkonstante der Bromide bewirkt; bei weiterem Jodidzusatz steigt sie wieder. Bei $RbCl$—$CsCl$ fanden sie, dass die Gitterkonstante von $RbCl$ durch $CsCl$ zunächst erhöht wird, um bei weiterem Zusatz abzunehmen.

Von grossem Interesse ist der Fall KCl—$CsCl$; ein mit KCl gesättigter $CsCl$-Kristall zeigt eine grössere Gitterkonstante als $CsCl$. Man hat sich dieses Phänomen derart vorzustellen, dass die eine Komponente nicht von der anderen ersetzt wird, sondern dass die letztere gewissermassen in den Zwischenräumen des Gitters hereinschlüpft und dadurch eine Vergrösserung desselben bewirkt. Ein ähnlicher Fall wurde beobachtet von A. Westgren und G. Phragmén[2]), die eine Erweiterung des Gitters von γFe durch Kohlenstoffzusatz feststellten.

In derselben Weise dürfte das Vergrössern der Gitterkonstante einiger Metalle durch Wasserstoff erklärt werden[3]).

Aus dem Vorangehenden ist jedenfalls ersichtlich, dass die Gitterkonstanten der Mischkristalle sich nicht nach einem einfachen allgemeingültigen Gesetz berechnen lassen.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 29 (1925).

2) Nature **113**, 122 (1924).

3) Vgl. M. Yamada, Phil. Mag. **45**, 241 (1923), $Pd + H_2$; G. F. Hüttig und F. Brodkorb, Zeitschr. f. anorg. Chemie **144**, 341 (1925), $Cr + H_2$.

Bei den von uns untersuchten Systemen fanden wir für *CuJ*—*AgJ*-Mischkristalle die beste Übereinstimmung für $n-1$ gleich 1 (Fig. 1).

Für *AgJ*—*AgBr*-Mischkristalle lassen sich die Gitterkonstanten nicht mittels der allgemeinen Gleichung (2) berechnen (Fig. 2).

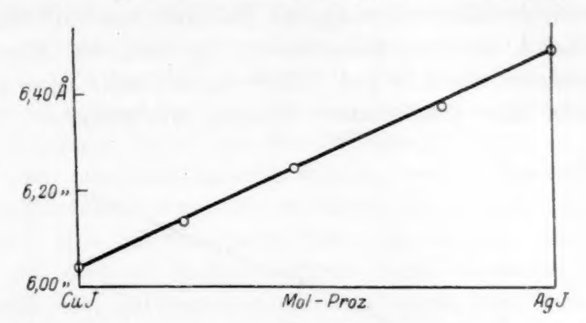


Fig. 1. Gitterkonstanten der Mischkristalle von *CuJ* und *AgJ*.

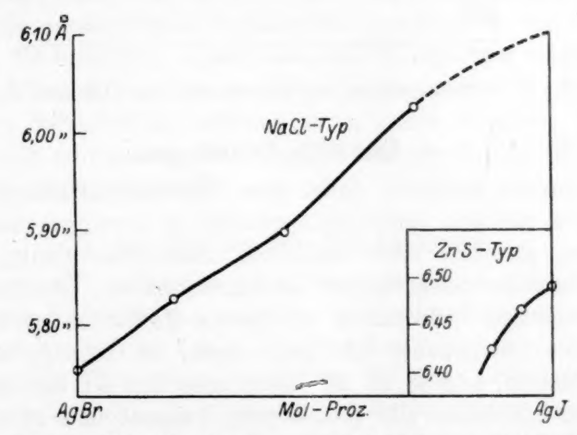


Fig. 2. Gitterkonstanten der homogenen Mischkristalle von *AgBr* und *AgJ*.

Beim System *TlJ*—*TlBr* liegt der Fall so, dass ein Zusatz von *TlBr* zunächst die Gitterkonstante des kubischen *TlJ* erhöht; bei 10 Gewichtsprozenten hat der Mischkristall dieselbe Gitterkonstante wie reines *TlJ*. Von dieser Zusammensetzung ab folgt stetige Abnahme der Gitterkonstante bis zum reinen *TlBr* (Fig. 3).

Auch bei Zusatz von *TlCl* zum *TlJ* erfolgt eine Erweiterung des *TlJ*-Gitters (Tabelle 17). Es tritt also in beiden Fällen eine Auflockerung des *TlJ*-Gitters auf.

Diese Erweiterung des Gitters möchten wir nicht im Sinne von Havighurst und Mitarbeitern als ein Hereinschlüpfen der kleineren Komponente im Gitter des *TlJ* erklären; denn eine derartige Erklärung würde im Gegensatz zum experimentellen Befund einen grösseren Effekt beim *TlBr*- als *TlCl*-Zusatz erwarten lassen. Wir möchten vielmehr sowohl die Erweiterung des *TlJ*- und des *CsCl*-Gitters durch Zusatz einer kleineren Komponente, als auch die Abnahme der Gitterkonstanten von *KBr* und NH_4Br durch Zusatz einer grösseren Komponente, einer gemeinsamen Ursache zuschreiben.

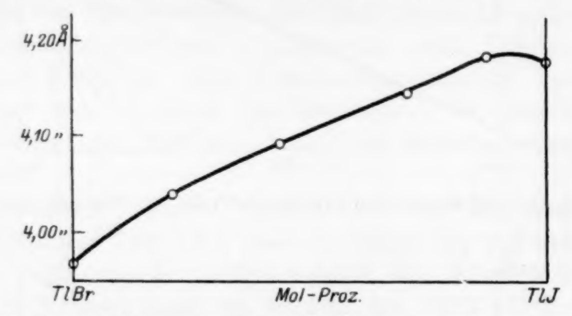


Fig. 3. Gitterkonstanten der Mischkristalle von *TlBr* und *TlJ*.

4. Instabile Gittertypen.

Wie bereits erwähnt, findet man Mischkristallbildung nicht nur bei Körpern gleichen Gittertyps, sondern es vermögen auch Verbindungen von gleichem oder ähnlichem chemischen Bautypus, die in reinem Zustande verschiedene Strukturen haben, Mischkristalle zu bilden. Derartige Fälle haben wir bereits als Isodimorphie erklärt.

Die eine Komponente wird gezwungen, im Gittertyp des anderen zu kristallisieren, und es ist oft dieser neue Typ für den betreffenden Körper nur als isomorphe Beimengung bekannt und in reinem Zustande vielleicht sogar nicht existenzfähig. Es bietet somit die Untersuchung der Mischbarkeit zweier Körper mit verschiedenen Kristallstrukturen ein vorzügliches Mittel, neue, instabile Modifikationen zu fassen, um dadurch vergleichbare Werte für die Gitterdimensionen zu erhalten.

Havighurst, Mach, Blake (loc. cit.) haben nach dieser Arbeitsmethode neue Modifikationen mehrerer Alkalihalogenide gefunden und aus den Gitterdimensionen der Mischkristalle die der reinen, instabilen Komponenten extrapoliert [1]).

[1]) Vgl. auch L. Vegard, Zeitschr. f. Physik **5**, 17 (1925) und A. Erdal, Vid. Akad. Avhandlinger (loc. cit.).

Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, dass die kubische Modifikation des *TlJ*, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig ist, durch einen geringen Zusatz von *TlCl* oder *TlBr* weitgehend stabilisiert wird. Ferner wurde gezeigt, dass im System *AgJ—AgBr* ein Fall von Isotrimorphie vorliegt, indem das *AgJ* bis zu einem grossen Betrag im Gitter des *AgBr* (*NaCl*-Typus) zu kristallisieren vermag, und umgekehrt *AgBr* als isomorphe Beimischung sowohl im Zinkblende- als im Wurtzittyp des *AgJ* auftritt. In der speziellen Beschreibung des Systems ist gezeigt worden, dass hier trotz Unterschied des Gittertyps eine lückenlose Reihe von Mischkristallen vorliegt.

Wie oben auseinandergesetzt wurde, vermag das Silberbromid das *AgJ* im Zinkblendetypus bis zu einem gewissen Betrag isomorph zu vertreten. Man könnte geneigt sein anzunehmen, dass auch Isodimorphie mit dem im Zinkblendetypus kristallisierenden *CuBr* vorliegen konnte. Der Unterschied der Ionenabstände kann kein so grosser sein, dass Mischbarkeit aus diesem Grunde verhindert werden sollte, denn im Falle *CuJ—AgJ* ist ja sogar lückenlose Mischbarkeit vorhanden. Die tatsächlichen Verhältnisse stehen aber mit dieser Annahme im Widerspruch; sowohl unsere Röntgenuntersuchungen als auch eine kürzlich erschienene Untersuchung von E. Reichel[1]), die mit unseren Befunden im Einklang steht, haben ergeben, dass *CuBr* und *AgBr* nur sehr geringe Mischbarkeit aufweisen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei *CuCl—AgCl*.

5. Die Farben der Mischkristalle.

Wenn zwei Verbindungen gefärbt sind, zeigen im allgemeinen ihre Mischkristalle Farbtöne, die zwischen denen der Komponenten liegen.

So ändert sich die Farbe der Mischkristalle von *TlBr* und *TlJ*, von dem gelben *TlBr* durch Zusatz von *TlJ* über rotorange nach rot.

Um eine bequeme Bezeichnung der beobachteten Farben zu ermöglichen, benutzten wir die Bezeichnungsart Ostwalds, indem die angeführten Zeichen sich auf Ostwalds Farbentafeln beziehen[2]).

Zur Orientierung sei bemerkt, dass die erste Zahl den Farbton bezeichnet. Von den nachstehenden Buchstaben bezeichnet der erste den Weissgehalt, der letzte den Schwarzgehalt.

System *CuJ—AgJ*. Die Farbe der beiden Komponenten und auch die ihrer Mischkristalle ist „das erste Gelb". Während der

[1]) Monatsh. f. Chemie **46**, 355 (1925).

[2]) Der Farbkörper und seine Anwendung zur Herstellung farbiger Harmonien. Verlag Unesma, Leipzig 1923.

Schwarzgehalt für alle Kristalle der gleiche ist, und zwar sehr gering, wechselt der Weissgehalt, indem *CuJ* einen sehr grossen, *AgJ* einen mittleren Wert aufweist. Der Weissgehalt der Mischkristalle ist aber kleiner als der der Komponenten, die Farben sind also kräftiger. Wir schreiben aber diese Färbungen der tieferen Farbe des *AgJ* im Zinkblendetypus zu. E. Reichel (loc. cit.), der zwei Arten von Mischkristallen gefunden hat, schreibt die kanariengelbe Farbe der „γ-Mischkristalle" dem gefärbten α-*AgJ* zu, während die Farbe der hexagonalen „β-Mischkristalle" von dem orangeroten β-*CuJ* herrühren sollte.

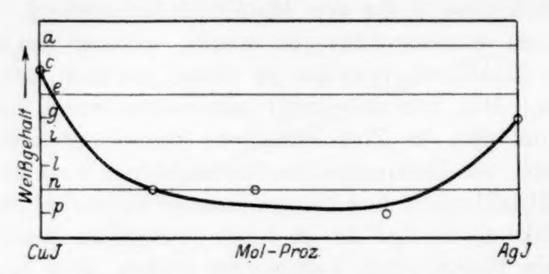


Fig. 4. Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung der Mischkristalle *CuJ—AgJ*.

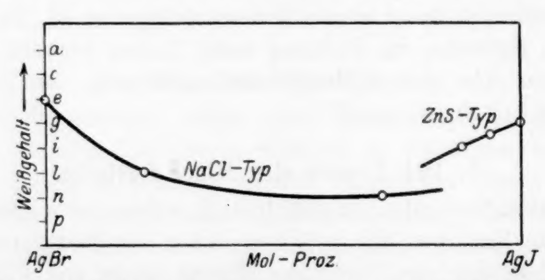


Fig. 5. Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung der Mischkristalle *AgBr—AgJ*.

Das System erhält folgende Bezeichnung: $00xa$, wo 00 die gelbe Farbe (und zwar „das erste Gelb") bezeichnet, x ist der Weissgehalt, der variabel ist und als Ordinate der Fig. 4 gesetzt ist, und a ist der Schwarzgehalt, der konstant und sehr gering ist.

System *AgBr—AgJ*. Die Farbe des ganzen Systems ist auch hier „das erste Gelb". Für die reinen Substanzen ist hier ebenfalls der Schwarzgehalt konstant und sehr gering. Durch Einwirkung des Lichtes wird aber metallisches Silber ausgeschieden und die Kristalle werden deshalb beim Liegen allmählich schwärzer. Der Weissgehalt ist aber variierend und bei den reinen Komponenten grösser als bei den Mischkristallen, die infolgedessen kräftigere Farben aufweisen (Fig. 5).

System *TlBr—TlJ*. Die Farbe des kubischen *TlJ* ist „das dritte Kress". Die Mischkristalle werden durch einen Zusatz von *TlBr* zunächst noch röter, dann werden sie allmählich gelber, um in „das dritte Laubgrün" (fast gelb), die Farbe des reinen *TlBr* (96), überzugehen. Der Weissgehalt ist nicht ganz konstant, aber stets ein mittlerer. Der Schwarzgehalt ist für alle Kristalle derselbe und zwar sehr gering. In diesem System ist deshalb der Rotgehalt als Ordinate der Fig. 6 gesetzt.

Lichtempfindlichkeit. Rein qualitativ wurde beobachtet, dass die Mischkristalle von *AgBr—AgJ* sich am Lichte nicht so rasch schwärzen als die reinen Komponenten. R. Schwarz und K. Diefenbacher[1]) haben

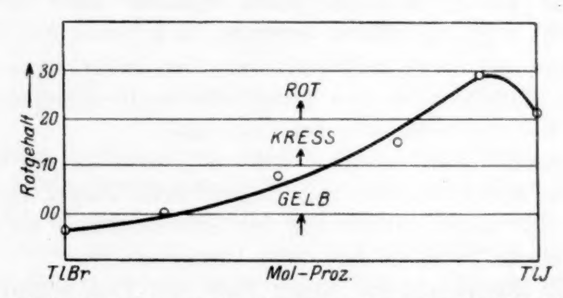


Fig. 6. Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung der Mischkristalle *TlBr—TlJ*.

gefunden, dass geringe Mengen absorbierter, fremdartiger Ionen die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers stark herabsetzen; die absorbierte Menge des fremden Ions war im allgemeinen sehr gering. Nur bei Zusatz einer Thalliumverbindung fanden sie im Silberchloridniederschlag eine grössere Menge des fremden Ions, und zwar etwa 0·6%. Diese Menge dürfte als isomorphe Beimengung in dem *AgCl*-Kristall vorhanden sein. Obwohl *TlCl* und *AgCl* verschiedene Kristallstrukturen besitzen und die Differenz ihrer Ionenabstände eine sehr grosse ist, dürfte doch in Analogie mit unseren experimentellen Befunden bei *AgBr—TlBr* ein ausserordentlich geringer Grad von Isodimorphie vorliegen.

6. Über die gegenseitige Beeinflussung der Elektronenhüllen der Ionen.

Stellen wir uns die Kristallbausteine als starre Körper vor, so könnte man eine Additivität der Volumina bei Mischkristallbildung in

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **152**, 9 (1926).

Übereinstimmung mit Gleichung (1) (S. 297) erwarten. Nach K. F. Herzfeld[1]) ist allerdings bei Kristallen, die man sich aus dichtgepackten, starren Kugeln aufgebaut denkt, nicht die Volumina, sondern die Abstände additiv. Wir wissen aber von vornherein nicht, ob die Voraussetzung der dichtesten Packung bei Mischkristallen erfüllt ist. Ist der Unterschied in der Grösse der sich isomorph vertretenden Ionen bedeutend, so wird der Exponent bei geeigneter Packung jedenfalls einen kleineren Wert als 3 aufweisen. Da aber Ähnlichkeit der Ionengrössen eine wesentliche Bedingung für die Bildung von Mischkristallen überhaupt ist, kann — dichteste Kugelpackung nicht vorausgesetzt — innerhalb der experimentellen Fehlergrenze $n \div 1 = 3$ als ein Ausdruck dafür gelten, dass die Ionen einander ohne Änderung der Grösse ihrer Wirkungssphären ersetzen, d. h., dass die Mischkristallbildung ohne gegenseitige Beeinflussung der Gitterbausteine erfolgt[2]). Annähernd dürfte das bei den Mischkristallen der Alkalihalogenide der Fall sein, und vielleicht auch bei *CuJ—AgJ*.

Wie bereits oben erwähnt, trifft es jedoch für die übrigen hier untersuchten Systeme nicht zu. So tritt beim Zusatz von *TlCl* oder *TlBr* zum *TlJ* eine Vergrösserung der Gitterkonstante auf, die gleichzeitig mit einem Vertiefen der Farbe verbunden ist.

Die *TlJ*-Mischungen mit wenig *TlBr* und *TlCl* zeigen prachtvolle hochrote Farbtöne. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass nach K. Fajans[3]) die Farbe eines Salzes von der Deformation beeinflusst werden muss. Von einem etwas anderen Gesichtspunkte ausgehend, gelangt auch Julius Stieglitz[4]) zu ähnlichen Ergebnissen.

Im allgemeinen können die Farbeffekte in Mischkristallreihen als ein viel empfindlicheres Mittel als die Gitterkonstante zur Beurteilung dieses Effektes betrachtet werden. Denn die grosse Ähnlichkeit der Gitterkonstanten der Komponenten bewirkt, dass geringe Abweichungen von der Proportionalität der Molvolumina mit den Molprozenten innerhalb der Fehlergrenze der Messungen fallen.

Dass die Ionen mit mehr als 8 Aussenelektronen eine erheblich grössere Feldwirkung haben als die Ionen vom Edelgastypus, war be-

---

[1]) Kinetische Theorie der Wärme, S. 219 (1925); Geiger und Scheel, Handbuch der Physik **22**, 499 (1926).

[2]) Über Additivität der Volumina vgl. W. Barlow und W. J. Pope, Trans. Chem. Soc. **89**, 1675; **91**, 1150 (1906—1907). [Zitat nach Geiger und Scheel, Handbuch der Physik **22**, 499 (1926)].

[3]) Naturwiss. **11**, 165 (1923); K. Fajans, G. Joos, Zeitschr. f. Physik **23**, 1 (1924).

[4]) Journ. Franklin Inst. **200**, 35 (1925).

reits lange bekannt[1]). Aus den von uns neu ermittelten Werten der reinen Halogenide[2]) haben wir die kürzesten Abstände der Atomschwerpunkte berechnet und dadurch genauere Werte für die Beurteilung der Feldwirkung der Ionen erhalten. Indem wir darauf verzichten, die „wahren Ionenradien“[3]) zu bestimmen, können wir lediglich durch Vergleich der Differenzen dieser Abstände mit denen der Alkalihalogenide ein Bild über den Grad der Deformation gewinnen.

Tabelle 1. Abstand der Atomschwerpunkte.

	Cl'	Δ	Br'	Δ	J'	Typus
$K^{\cdot}$		0·18		0·24		Natriumchlorid.
$Cu^{\cdot}$	2·341	0·12	2·460	0·16	2·618	Zinkblende.
Δ	0·43		0·42		[0·43]	
$Ag^{\cdot}$	2·773	0·11	2·878	[0·17]	[3·05]	Natriumchlorid.
Δ	0·55		0·56		[0·57]	
$Tl^{\cdot}$	3·32	0·12	3·44	0·18	3·616	Cäsiumchlorid.

In Tabelle 1 sind diese Zahlen zusammengestellt. Die Cuprohalogenide kristallisieren im Zinkblendetypus, und diese Zahlen sind deshalb nicht mit denen der Alkalihalogenide direkt vergleichbar. Indem man früher auch von der Zinkblendemodifikation des AgJ ausging, erhielt man einen kleineren Ionenabstand für AgJ als für $AgBr$, eine Tatsache, die der starken Deformierbarkeit des Jodions zugeschrieben wurde. Wir haben bereits früher (loc. cit.) darauf hingewiesen, dass derartige Vergleiche der Unterschiede der Strukturen wegen, nicht erlaubt sind. Von den Differenzen der Ionenabstände ausgehend, wurde jetzt die Gitterkonstante des AgJ in der instabilen $NaCl$-Modifikation interpoliert. Die dadurch erhaltene Gitterkonstante steht mit den Gitterkonstanten der AgJ—$AgBr$-Mischkristalle im $NaCl$-Typus (Fig. 2) in Übereinstimmung, indem die Kurve einen ähnlichen Verlauf zeigt als die für TlJ—$TlBr$ gefundene (Fig. 3).

7. Beschreibung der untersuchten Systeme.

Die Pulveraufnahmen wurden mit einer Hadding-Siegbahnschen Metallröntgenröhre gemacht, die meisten mit Kupferantikathode, einige aber auch mit Eisenantikathode. Die Spannung betrug etwa 32 K. V.

[1]) Vgl. K. Fajans, loc. cit.

[2]) Vgl. auch Norsk geol. Tidsskrift 8, 281 (1925).

[3]) Die verschiedenen Forscher erhalten für die Ionenradien Werte, die bis zu 25% differieren. Vgl. K. Fajans, K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik 2, 309 (1920); N. Bohr, H. A. Kramers, Naturwiss. 11, 550 (1923); H. G. Grimm, H. Wolff, Zeitschr. f. physik. Chemie 119, 254 (1926).

mit einer Stromstärke von 10 M. A. Die Belichtungsdauer schwankte zwischen 1 und 3 Stunden. Der Kameradurchmesser lag stets um 58 mm herum.

Das genaue Vorgehen bei den Aufnahmen ist in einer früheren Arbeit[1]) beschrieben. Betreffend der Ausmessung und Berechnung der Filme sei ebenfalls auf diese Arbeit verwiesen.

Die meisten Pulveraufnahmen sind gewöhnliche Debye-Scherrer-Diagramme. Bei den reinen Komponenten und auch bei einigen der Mischkristalle wurden jedoch die Substanzen in Gemisch mit Natriumchlorid aufgenommen. Die Gitterkonstante von Natriumchlorid, $a = 5{\cdot}628$ Å, dient dabei als Standard[2]). In den Tabellen sind nur die Glanzwinkel φ und $\sin^2\varphi$ durch die Summe der Indizesquadrate Σh^2 angegeben. Bei der Berechnung des gemeinsamen Faktors $x = \frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$ erhielt jede Messung einen Wert proportional Σh^2. Die Begründung dieses Vorgehens ist ebenfalls in der erwähnten Arbeit auseinandergesetzt.

Die Intensitäten in Tabelle 14 sind nach der üblichen Formel $J = \frac{(A^2 + B^2)s}{\Sigma h^2}$ berechnet, wo $(A^2 + B^2)$ den Strukturfaktor darstellt, s den Häufigkeitsfaktor. Von der Polarisation wurde abgesehen, da sowieso nur benachbarte Linien verglichen werden dürfen.

Mischkristalle von *CuJ* und *AgJ*. Dieses System ist von E. Quercigh[3]) durch thermische Analyse untersucht worden. Es wurde gezeigt, dass *CuJ* in drei Modifikationen existiert. Unterhalb des Schmelzpunktes 602° bis 440° kristallisiert *CuJ* in einer kubischen Modifikation *α-CuJ*, zwischen 440° und 402° in einer doppelbrechenden *β-CuJ* und unterhalb 402°[4]) bis zu gewöhnlicher Temperatur in einer zweiten kubischen *γ-CuJ*.

AgJ existiert unterhalb des Schmelzpunktes 557° bis 147° in einer plastischen, kubischen Kristallart *α-AgJ*, unterhalb 147° bis zu gewöhnlicher Temperatur in einer hexagonalen *β-AgJ*. Die doppelbrechende Kristallart *β-AgJ* hat eine grünlich-gelbe Farbe. Die kubischen *α*-Modifikationen der beiden Komponenten vermögen in allen Verhältnissen

---

[1]) T. Barth und G. Lunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 481 (1925).

[2]) Nach der Methode von R. W. G. Wyckoff, Zeitschr. f. Kristallographie **59**, 55 (1923).

[3]) Rendiconti R. Accad. dei Lincei [5] **23**, 446, 711, 825 (1914).

[4]) K. Mönkemeyer bestimmte auf optischem Wege die Umwandlungstemperatur zu 397 bis 399° [Neues Jahrb. f. Min., Beil. **22**, 1 (1906)].

Mischkristalle zu bilden. Diese Mischkristalle wandeln sich beim Abkühlen in die γ-Modifikation um. *CuJ*-reiche Mischkristalle besitzen ausserdem ein ganz kleines Gebiet, wo die doppelbrechende β-Modifikation existenzfähig ist. *AgJ* vermag nur bis zu etwa 86 Molprozent in die kubische γ-Modifikation des *CuJ* einzugehen.

Kürzlich ist dieses System auch von E. Reichel[1]) untersucht worden. Er kommt zu ähnlichen Ergebnissen wie Quercigh; er fasst aber die kubischen γ-Mischkristalle als eine isomorphe Mischung aus dem oberhalb 147° beständigen α-*AgJ* und dem unterhalb 402° beständigen γ-*CuJ* auf. Die von ihm beobachteten β-Mischkristalle sind hexagonal und wurden durch Auskristallisieren aus Lösungen erhalten[2]).

Nach R. W. G. Wyckoff und E. W. Posnjak[3]) und nach W. P. Davey[4]) kristallisiert das Kupferjodür im Zinkblendetypus. Die Kantenlänge des Elementarwürfels haben wir[5]) durch Aufnahme mit Natriumchlorid neu ermittelt.

Das Silberjodid kristallisiert, wie erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur hexagonal. G. Aminoff[6]) und auch R. B. Wilsey[7]) haben die Struktur der hexagonalen Modifikation als Zinkoxydtypus festgestellt. Wilsey hat jedoch gezeigt, dass in Fällungen von *AgJ* auch eine kubische Modifikation neben der hexagonalen koexistiert. In manchen Fällen erhält man die kubische Kristallart rein. Es wurde für diese Kristallart die Zinkblendestruktur gefunden. Sie steht also dem γ-*CuJ* gegenüber. Wir erhielten durch Fällung und nachträgliches Trocknen bei 100° ein *AgJ*-Präparat, das keine Spur der von einer hexagonalen Struktur geforderten Interferenzlinien zeigte und somit aus der reinen kubischen Kristallart bestand. Die Kantenlänge des Elementarwürfels war, wie für *CuJ* angegeben, neu ermittelt worden. Die von uns erhaltene Zahl steht in guter Übereinstimmung mit der von Wilsey erhaltenen.

Dass es auch nicht immer gelingt, eine Aufahme des reinen hexagonalen *AgJ* zu erhalten, geht daraus hervor, dass es uns in keinem

---

1) Monatsh. f. Chemie **46**, 355 (1925); vgl. auch F. Emich, Monatsh. f. Chemie **46**, 261 (1925).

2) Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Hofrat Prof. Dr. F. Emich sind uns die Präparate des Herrn Dr. Reichel zur Verfügung gestellt worden. Sie sollen demnächst röntgenographisch untersucht werden.

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 30 (1922).

4) Phys. Rev. **19**, 248 (1922).

5) Norsk geol. Tidsskrift **8**, 281 (1925).

6) Zeitschr. f. Kristallographie **57**, 180 (1922).

7) Phil. Mag. **42**, 262; **46**, 487 (1923); vgl. auch E. Cohen, A. L. Th. Moesveld, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **32**, 959 (1923).

Fall gelungen ist, auch bei Aufnahmen an natürlichem Argyrojodit, ein Diagramm frei von Reflektionslinien der kubischen Kristallart zu erhalten. Es muss allerdings daran erinnert werden, dass die Reflektionslinien der kubischen Kristallart sämtlich mit denen der hexagonalen koinzidieren. Die Intensitäten der in Frage kommenden Linien sind aber so stark, dass die gleichzeitige Anwesenheit der kubischen Modifikation ausser jedem Zweifel steht. Ob dem natürlichen Argyrojodit isotropes Material beigemischt ist, oder aber ob dieses erst durch Verreiben, oder Einwirkung der Röntgenstrahlen entstanden ist, wurde nicht untersucht.

G. Aminoff hat das Silberjodid auch bei erhöhter Temperatur studiert. Er gibt an, dass die oberhalb 147° existierende kubische Modifikation eine sehr komplizierte Struktur haben soll. Dass sie mit der Zinkblendemodifikation nicht identisch ist, steht wohl ausser jedem Zweifel, denn die thermischen Untersuchungen von Quercigh (loc. cit.) haben ergeben, dass die Hochtemperaturmodifikation eine plastische Kristallart ist, was von dem von uns erhaltenen und untersuchten reinen kubischen Präparat nicht behauptet werden kann.

Ausserdem hat G. Tammann[1]) gefunden, dass das *AgJ* sich bei hohem Druck in einer kubischen Kristallart umwandelt, die aber mit der hexagonalen innerhalb eines grossen Gebietes koexistiert. Diese Koexistenz innerhalb eines grossen Druckintervalls scheint uns ein Anhaltspunkt dafür zu sein, dass diese kubische Modifikation mit dem Zinkblendetypus identisch sei. Die Zinkblende- und Wurtzit-Strukturen sind sehr nahe verwandte Typen, die ohne erhebliche Volumenänderung ineinander übergehen. Wir möchten deshalb im Gegensatz zu E. Reichel die kubischen γ-Mischkristalle von *CuJ* und *AgJ* als isomorphe Mischungen von γ-*CuJ* und γ-*AgJ* auffassen.

Die Umwandlung der hexagonalen Kristallart in die kubische bei steigender Temperatur ist von einer plötzlichen Zunahme der Dichte begleitet. Die von Tammann gefundene kubische Kristallart ist demnach mit der Hochtemperaturmodifikation nicht identisch.

Das Mineral Miersit ist von G. Aminoff[2]) röntgenographisch untersucht worden. Er konnte zeigen, dass dieses Mineral als ein Mischkristall von *CuJ* und *AgJ* aufzufassen ist. Es kristallisiert im Zinkblendetypus.

---

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 302; Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 733 (1910).

[2]) Geol. För. Förh. **44**, 444 (1922).

Die von uns untersuchten Mischkristalle wurden durch gemeinsame Fällung einer $^1/_{10}$ norm. Lösung von Silbernitrat und Kupfersulfat hergestellt. Die Fällung erfolgte mit einer 2 norm. *KJ*-Lösung unter starkem Rühren in der Kälte. Nach Dekantieren mit kaltem Wasser und Alkohol zeigten die Niederschläge zitronengelbe Färbungen, die deutlich kräftiger waren als die der reinen Komponenten. Die ausgewaschenen Niederschläge wurden 16 Stunden bei 90° getrocknet.

Pulveraufnahmen dieser Präparate zeigten eine homogene Kristallart vom Zinkblendetypus. Es liegt hier offenbar die γ-Modifikation vor.

Beim Erhitzen dieser Gemische werden die gelben Pulver allmählich rötlich gelb, um schliesslich nach einem kurzen Schmelzintervall eine homogene, isotrope Schmelze zu bilden.

Die Kantenlängen der Elementarwürfel der Mischkristalle sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es zeigte sich jedoch, dass die Mischung der beiden Komponenten nach 16stündigem Erhitzen bei 90° noch keine vollständige war, denn nach 16stündigem Erhitzen in einem geschlossenen Glasrohr im elektrischen Ofen bei 400° hatten sich die Gitterkonstanten etwas geändert.

Um uns davon zu überzeugen, dass jetzt tatsächlich Mischkristalle entsprechend der erwarteten Zusammensetzung vorlagen, wurde eine abgewogene Menge *CuJ* und *AgJ* im Gewichsverhältnis 1 : 1 geschmolzen und abgeschreckt. Die Gitterkonstante dieses Mischkristalles war mit dem nach dem anderen Verfahren hergestellten identisch (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Mischkristalle von *CuJ* und *AgJ*.

Gewichtsprozent		Gitterkonstanten in Ångströmeinheiten		
		gefällt und getrocknet 16 Std. bei 90°	gefällt und getrocknet 16 Std. bei 400°	geschmolzen, abgeschreckt
CuJ	*AgJ*	Zinkblendetypus	Zinkblendetypus	Zinkblendetypus
100	—	6·047		
75	25	6·107	6·134	
50	50	6·191	6·244	6·246
25	75	6·376	6·345	
—	100	6·491		

Mischkristalle von *CuBr* und *AgBr*. Dieses System ist von E. Reichel (loc. cit.) untersucht worden. Es wurde eine geringe Löslichkeit des *CuBr* im *AgBr* nachgewiesen. Das Kupferbromür ist nach K. Mönkemeyer (loc. cit.) dimorph, indem es beim Abkühlen der

Tabelle 3. Mischkristalle von *CuJ* und *AgJ*, dargestellt durch Fällung und Trocknen 16 Stunden bei 90°. (Verhältnis der Komponenten in Gewichtsprozenten.)

Indizes	*CuJ*		75% *CuJ*, 25% *AgJ*		50% *CuJ*, 50% *AgJ*		25% *CuJ*, 75% *AgJ*		*AgJ*	
	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
β 111	11·50						10·79			
111	12·69	1609	12·60	1590	12·39	1537	12·04	1453	11·88	1413
200	14·71	1620			14·37	1537				
β 220	19·00		18·74		18·45		17·98		17·64	
220	21·11	1621	20·96	1600	20·81	1550	19·96	1455	19·56	1401
β 311	22·50		22·20		21·91		21·19			
311	24·94	1616	24·77	1595	24·30	1546	23·62	1459	23·15	1405
222	26·16	1612			25·52	1547				
β 400	27·34				26·53					
β 331	30·01				29·30					
400	30·66	1625	30·36	1596	29·81	1545	28·87	1456	28·17	1394
331	33·66	1616	33·38	1589	32·82	1547	31·74	1456	31·06	1401
β 422	34·17				33·38					
420	34·69	1620	34·28	1584	33·76	1544				
β {333, 511}	36·65		36·45		35·63					
422	38·60	1622	38·15	1591	37·60	1550	36·30	1460	35·46	1399
β 440	40·51									
{333, 511}	41·43	1622	41·00	1594	40·25	1546	38·88	1458	38·00	1404
β 531	42·84		42·48		41·59					
440	46·09	1622	45·62	1592	44·58	1548	42·99	1454	41·92	1395
β 620	46·50				45·55					
531	48·91	1622	48·18	1585	47·28	1541	45·66	1461	44·56	1407
{600, 442}	49·77	1619	48·98	1581	47·93	(1528)				
620	53·62	1617	52·80	1586	51·68	1538	49·77	1456	48·72	1411
533	56·56	1619	55·68	1585	54·20	(1530)	52·33	1456	51·15	1411
622	57·61	1621								
	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}016193$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}015893$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01545$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}014567$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}014056$	
	$a_0 = \mathbf{6{\cdot}047}$ Å		$a_0 = \mathbf{6{\cdot}10_7}$ Å		$a_0 = \mathbf{6{\cdot}19_1}$ Å		$a_0 = \mathbf{6{\cdot}37_6}$ Å		$a_0 = \mathbf{6{\cdot}491}$ A	

Tabelle 4. **Mischkristalle von** *CuJ* **und** *AgJ*, dargestellt durch Fällung und Tempern 16 Stunden bei 400°. (Verhältnis der Komponenten in Gewichtsprozenten.) Präzisionsaufnahmen in Gemisch mit *NaCl* als Vergleichssubstanz.

Indizes	75% *CuJ*, 25% *AgJ*		50% *CuJ*, 50% *AgJ*		50% *CuJ*, 50% *AgJ* (aus dem Schmelzfluss)		25% *CuJ*, 75% *AgJ*	
	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
β 111	11·38				10·92			
111	12·60	1586	12·34	1522	12·29	1510	12·14	1474
200								
β 220	18·66				18·26		18·07	
220	20·80	1576	20·36	1513	20·29	1503	20·11	1477
β 311					21·61			
311	24·70	1588	24·14	1521	24·14	1521	23·65	1463
222								
β 400	26·87							
β 331								
400	30·32		29·61	1526	29·54	1519		
331	Koinzidenz[1]		32·36	1508	32·36	1508	31·97	1476
β 422								
420	34·22	1581						
β {333, 511}								
422	Koinzidenz[1]		37·15	1520	37·08	1515	36·46	1471
β 440								
{333, 511}	40·56	1566	39·79	1517	39 79	1517	38·99	1466
β 531								
440	45·10	1568	44·15	1516	44·20	1519	43·27	1468
β 620								
531	47·90	1573	46·84	1520	46·84	1520	45·94	1475
{600, 442}								
620	52·52	1574	51·17	1517				
533	Koinzidenz[1]		54·03	1523	53·98	1521		
622								
	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01574$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01519$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01518$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01471$	
	$a_0 = 6{\cdot}134$ Å		$a_0 = 6{\cdot}244$ Å		$a_0 = 6{\cdot}246$ Å		$a_0 = 6{\cdot}345$ Å	

Schmelze zu einer doppelbrechenden Kristallart erstarrt, die sich bei etwa 380° in einer einfachbrechenden Modifikation umwandelt.

Das Kupferbromür ist von R. W. G. Wyckoff und E. W. Posnjak (loc. cit.) sowohl als von W. P. Davey (loc. cit.) röntgenographisch untersucht worden. Der Zinkblendetypus wurde festgestellt. Die Kanten-

[1]) Koinzidenz mit Linien des als Vergleichssubstanz verwendeten Kochsalzes.

länge des Elementarwürfels ist von uns (loc. cit.) zu $a_0 = 5{\cdot}681 \cdot 10^{-8}$ cm neu ermittelt worden.

Das Silberbromid ist nur in einer einfachbrechenden Kristallart bekannt. Nach den röntgenographischen Untersuchungen von W. P. Davey (loc. cit.) und R. B. Wilsey (loc. cit.) kristallisiert es im Natriumchloridtypus.

Wir fanden für die Kantenlänge des Elementarwürfels $a_0 = 5{\cdot}755 \cdot 10^{-8}$ cm in guter Übereinstimmung mit der von Wilsey erhaltenen Zahl $a_0 = 5{\cdot}768 \cdot 10^{-8}$ cm.

Es wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten Gemische dargestellt, in den Verhältnissen 25, 50, 75 Gewichtsprozent *CuBr*.

Pulveraufnahmen dieser Präparate zeigten, dass mechanische Gemenge von reinem *CuBr* und *AgBr* vorlagen; jedenfalls konnte eine Veränderung der Gitterkonstanten von denen der reinen Komponenten nicht festgestellt werden. Wie später bei der Beschreibung der Mischkristalle von *CuCl* und *AgCl* gezeigt werden soll, verhält sich dieses System ganz ähnlich. Es gelang aber hier durch Tempern eine begrenzte Mischbarkeit durch Änderung der Gitterdimensionen nachzuweisen.

Es ist deshalb durchaus möglich, dass auch im System *CuBr—AgBr* eine ähnliche, begrenzte Mischbarkeit auch röntgenographisch nachgewiesen werden könnte.

Mischkristalle von *CuCl* und *AgCl*. Das Kupferchlorür ist nach K. Mönkemeyer (loc. cit.) dimorph. Aus dem Schmelzfluss erhielt er eine doppelbrechende Kristallart, die bei Zimmertemperatur monatelang beständig war. Gossner[1]) erhielt es aus wässeriger Lösung in einfachbrechenden Tetraëdern.

Das Kupferchlorür kristallisiert nach R. W. G. Wyckoff und E. W. Posnjak (loc. cit.) und W. P. Davey (loc. cit.) im Zinkblendetypus.

Es gelang uns nicht, weder durch langsames Abkühlen der Schmelze noch durch Abschrecken, die doppelbrechende Kristallart durch eine Röntgenaufnahme zu fassen.

Die Kantenlänge des Elementarwürfels der kubischen Modifikation wurde von uns neu ermittelt.

Das Silberchlorid kristallisiert nach W. P. Davey (loc. cit.) und R. B. Wilsey (loc. cit.) im Natriumchloridtypus. Eine andere Modifikation ist nicht bekannt.

---

[1]) Zeitschr. f. Kristallographie **38**, 131 (1904).

Der von uns ermittelte Wert für die Kantenlänge des Elementarwürfels steht mit dem von Wilsey gefundenen in guter Übereinstimmung (Tabelle 5).

Das System der Mischkristalle dieser beiden Salze ist durch thermische Analyse ungefähr gleichzeitig von C. Sandonnini[1]), von G. Poma und G. Gabbi[2]) und von P. de Cesaris[3]) untersucht worden.

Nach diesen Autoren vermag das Silberchlorid bis zu 8 Molprozent *CuCl* in festem Zustande aufzulösen, das Kupferchlorür umgekehrt etwa 10 Molprozent *AgCl*.

Mischungen, enthaltend 10, 25, 50, 75, 90 Gewichtsprozent *CuCl*, wurden dargestellt durch Zusammenschmelzen der Komponenten. Es zeigte sich aber, dass in allen Fällen mechanische Gemenge der beiden Komponenten vorlagen. Präzisionsaufnahmen mit *NaCl* als Vergleichssubstanz zeigten, dass die Gitterkonstanten der reinen Stoffe sich innerhalb der Fehlergrenzen der Messung nicht geändert hatten. Da die Mischungen ausserordentlich zäh und deshalb schwer zu pulvern waren, wurden auch die mit 10 und 90% *CuCl* dicht unterhalb des Schmelzpunktes, bei welcher Temperatur die Mischungen spröde waren, gepulvert. Wir erhielten aber auch so keine Änderung der Gitterkonstanten. Eine Mischung gleicher Gewichtsteile *CuCl* und *AgCl* wurde deshalb geschmolzen und 120 Stunden im elektrischen Ofen bei 200° getempert. Die Debye-Scherrer-Aufnahme dieses Präparates zeigte, dass eine Mischung zweier Kristallarten vorlag, nämlich Silberchloridkristalle, deren Würfelkantenlänge um $0.006 \cdot 10^{-8}$ cm verkleinert waren, und Kupferchlorürkristalle, deren Würfelkantenlänge um $0.007 \cdot 10^{-8}$ cm vergrössert waren (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. Mischkristalle von *CuCl* und *AgCl*.

Gewichtsprozent		Gitterkonstanten in Ångströmeinheiten	
CuCl	*AgCl*	Zinkblendetyp	Natriumchloridtyp
100	—	5.407	
50	50	5.414	5.539
—	100		5.545

Mischkristalle von *AgJ* und *AgBr*. Die Strukturen und die Umwandlungserscheinungen der reinen Komponenten sind bereits beschrieben. Die Mischkristalle sind durch thermische Analyse von

[1]) Rendiconti R. Accad. dei Lincei [5] **20**, 457 (1911).
[2]) Rendiconti R. Accad. dei Lincei [5] **20**, 464 (1911).
[3]) Rendiconti R. Accad. dei Lincei [5] **20**, 597 (1911).

K. Mönkemeyer (loc. cit.) untersucht worden. Nach ihm bilden sie eine lückenlose Reihe von Mischkristallen oberhalb des Umwandlungspunktes von AgJ (147°). Der Umwandlungspunkt wird durch Silberbromidzusatz erniedrigt. Ferner wurde gezeigt, dass die Umwandlung mit steigendem Silberbromidgehalt stark verzögert wird und sich innerhalb eines Temperaturintervalls vollzieht. Nach beendeter Umwandlung resultieren homogene, hexagonale Mischkristalle von derselben Zusammensetzung wie die bei höherer Temperatur beständigen kubischen.

A. Thiel[1]) untersuchte durch Potentialmessungen die gemischten Niederschläge von $AgBr$ und AgJ und fand, dass sie fähig waren, Mischkristalle zu bilden; und zwar vermag das $AgBr$ etwa 30% AgJ aufzunehmen, das AgJ dagegen nur etwa 5% $AgBr$. Nach seinen Untersuchungen liegt also eine grosse Mischungslücke vor.

Tabelle 6. Mischkristalle von $CuCl$ und $AgCl$.

Indizes	$AgCl$		$AgCl + CuCl$				$CuCl$		Indizes
	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	
111	13·83								
					14·34	2045	14·28	2015	111
200	16·07		16·16	1932					
220	23·15	1932	23·15	1930					
					23·73	2023	23·75	2027	220
311	27·47	1934	27·32	1915					
					28·13	2021	28·23		311
222	28·74	1927	28·72	1925					
400	33·68	1922	33·72	1924					
					34·50	2005	34·65	2020	400
331	37·36		37·24	1926					
420	38·32	1922	38·39	1927	38·39	2028	38·30	2022	331
422	42·86	1928	42·89	1930					
					44·18	2024	44·25	2029	422
511, 333	46·21	1930	46·15	1926					
					47·50	2013	47·69	2025	511, 333
440	51·72	1926	51·82	1932					
							53·63	2026	440
531	55·22		55·31	1930					
600, 422	56·32	1924	56·53	1932					
							57·41	2028	531
620	61·35	1925	61·42	1928					
	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·019260$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·019295$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·02020$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·02025$		
	$a_0 = 5·545$ Å		$a_0 = 5·539$ Å		$a_0 = 5·414$ Å		$a_0 = 5·407$ Å		

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 1 (1900); vgl. auch F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 85 (1898).

P. H. Trivelli und S. E. Sheppard[1]) fanden auch, dass Silberjodid homogene Mischungen mit Silberbromid bildet; die Mischkristalle zeigten Doppelbrechung.

Röntgenuntersuchungen in diesem System sind bereits von R. B. Wilsey[2]) gemacht. Die meisten von ihm untersuchten Mischungen von *AgBr* und *AgJ* zeigen zwei Kristallarten nebeneinander, einmal vom Natriumchloridtypus mit etwas grösserer Gitterkonstante als *AgBr* und daneben eine Kristallart vom Zinkblendetypus (bzw. vom Wurtzittypus) mit etwas kleinerer Gitterkonstante als *AgJ*. Bis zu 70 Molprozent überwiegen die Kristalle vom Natriumchloridtypus.

Durch Fällung einer $^1/_{10}$ norm. Lösung von *KJ* und *KBr* mit 2 norm. $AgNO_3$ in der Kälte wurden Niederschläge erhalten, die nach 16stündigem Trocknen bei 110° bei Silberjodidgehalten von 0 bis 50 Gewichtsprozent *AgJ* aus homogenen Mischkristallen vom Natriumchloridtypus bestanden (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7. Mischkristalle von *AgBr* und *AgJ*.

Gewichtsprozent		Gitterkonstanten in Ångströmeinheiten					
		gefällt und getrocknet 16 Std. bei 110°		geschmolzen, rasch gekühlt		geschmolzen, 150 Std. bei 150° getempert	
AgBr	*AgJ*	Natrium-chloridtypus	Zinkblende-typus	Natrium-chloridtypus	Zinkblende-typus	Natrium-chloridtypus	Zinkblende-typus
100	—	5·755	—				
75	25	5·829	—				
50	50	5·896	?	5·859	?		
25	75	5·867	6·433	6·026	—	5·938 [3])	6·43 [3])
20	80	5·883	6·446	5·946	(6·37)	5·887 [4])	6·458 [4])
15	85	5·899	6·448			6·071	6·468
10	90	5·912	6·455	—	6·424	?	6·460
5	95	5·946	6·483	—	6·467		
—	100	—	6·491	—	6·491	—	6·491

Die Fällungen, enthaltend von 75 bis 95 Gewichtsprozent *AgJ*, bestanden aus einer Mischung zweier Kristallarten, und zwar die Natriumchloridmodifikation des *AgBr* mit steigendem *AgJ*-Gehalt und entsprechende Vergrösserung der Gitterkonstante und daneben eine Mi-

[1]) Monograph on the Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions, Eastman Kodak Co. 1921.

[2]) Journ. Franklin Inst. **200**, 739 (1925).

[3]) Aufnahme eines geschmolzenen Präparates nach 3 Monate langem Liegen bei 18°.

[4]) Nur 50 Stunden bei 150° getempert.

schung der Zinkblende- und Zinkoxydmodifikation des *AgJ* mit *AgBr* in fester Lösung. Bei einem Gehalt an *AgBr* von 25 % betrug die Gitterkonstante $0.06 \cdot 10^{-8}$ cm weniger als die des reinen Jodsilbers. Wie aus den Tabellen 9 und 11 hervorgeht, ist die Zinkoxydmodifikation stets nur in geringer Menge vorhanden, in einigen Fällen überhaupt nicht nachgewiesen.

Die gemischten Niederschläge zeigten eigentümliche Färbungen, die übrigens auch von A. Thiel (loc. cit.) beobachtet waren. Während das reine *AgBr* hellgelb, das reine *AgJ* nur wenig dunkler gefärbt ist, zeigen die gemischten Niederschläge deutlich dunklere Farbtöne. A. Thiel konnte keinen Zusammenhang zwischen der Farbe und dem Zustand des Niederschlags erkennen. Die wahrscheinlichste Erklärung dürfte aber die sein, dass das *AgJ*, im *AgBr*-Gitter kristallisierend, einer dunkleren Farbe zukommt als in der Zinkblendemodifikation. Die Farbe des Niederschlages hängt demnach von der Menge des im Natriumchloridtypus vorhandenen *AgJ* ab.

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, gelingt es durch Fällung, nur bis zu 50 % *AgJ* im *AgBr*-Gitter hereinzuzwingen ohne gleichzeitiges Auftreten der Zinkblendemodifikation des *AgJ*. Durch Schmelzen und rasches Abkühlen gelang es aber, ein Mischkristall im Natriumchloridtypus darzustellen mit 75 % *AgJ*. Die Gitterkonstante war um $0.27 \cdot 10^{-8}$ cm grösser als die des reinen *AgBr*[1]. Enthält aber die Schmelze 80 % *AgJ*, entsteht neben der Natriumchloridmodifikation eine geringe Menge einer Kristallart vom Silberjodidtypus. Das Entstehen dieser zweiten Kristallart bewirkt gleichzeitig, dass weniger Silberjodid im Silberbromidgitter hineingeht; die Gitterkonstante des Mischkristalls vom Natriumchloridtypus war diesmal um $0.08 \cdot 10^{-8}$ cm kleiner als bei 75 % *AgJ*.

Das Entstehen eines Kristallkeims der *AgJ*-Modifikation bewirkt also eine Entziehung von *AgJ* aus dem Silberbromidgitter. Beim Schmelzen und raschem Abkühlen von Mischungen, enthaltend 10 % *AgBr* oder weniger, erhielten wir stets nur Zinkblende- und Wurtzitgitter ohne gleichzeitiges Auftreten eines Natriumchloridgitters. Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, waren die Gitterkonstanten entsprechend dem Silberbromidgehalt kleiner als für das reine *AgJ*.

In der Hoffnung, die Hochtemperaturmodifikation bei gewöhnlicher Temperatur metastabil zu erhalten, wurden einige Präparate bei 150° getempert. Eine Schmelze, enthaltend 10 % *AgBr*, wurde bei dieser

---

[1] Die Gitterkonstante des reinen *AgJ* im *NaCl*-Typus wurde interpoliert; vgl. S. 262.

Temperatur 150 Stunden getempert; die Röntgenaufnahme zeigte, dass nunmehr etwa die Hälfte des Silberbromids aus dem *AgJ*-Gitter herausgewandert war, indem nämlich die Gitterkonstante ungefähr den gleichen Wert aufwies wie die geschmolzene und schnell gekühlte Mischung mit 5% *AgBr*. Reflektionslinien des gleichzeitig zu erwartenden silberbromidreichen Natriumchloridgitters konnten auf dem allerdings recht dünnen Film nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden (Tabelle 7 und 11).

Eine Schmelze mit 15% *AgBr* zeigte dagegen nach der gleichen Behandlung das Vorhandensein zweier Kristallarten, und zwar einen ausserordentlich silberjodidreichen Mischkristall vom *NaCl*-Typus mit der Gitterkonstante $a_0 = 6{\cdot}071$ Å, also jedenfalls erheblich mehr Silberjodid enthaltend als 75 Gewichtsprozent ($a_0 = 6{\cdot}026$ Å). Die andere Kristallart zeigte ein Zinkblendegitter mit etwas kleinerer Gitterkonstante als *AgJ* (vgl. Tabelle 7, 11 und 12).

Eine 50 Stunden bei 150° getemperte Schmelze mit 20% *AgBr* bestand aus zwei Kristallarten, deren Gitterkonstanten fast genau identisch waren mit denen des durch Fällung dargestellten Präparates.

Die Schmelze, enthaltend 75% *AgBr*, zeigte ebenfalls nach 3 Monate langem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur weitgehende Entmischung. Die ursprünglich reine Kristallart vom *NaCl*-Typus war zerfallen in eine Kristallart vom gleichen Typus mit einer um 0·09 Å kleineren Gitterkonstante und eine Kristallart vom Zinkblendetypus, die dieselbe Gitterkonstante aufwies als die entsprechende Kristallart in der gefällten Mischung.

Die vorstehenden Tatsachen lassen sich in folgender Weise erklären:

Beim Tempern bei 150° bilden sich zunächst Mischkristalle, die der Hochtemperaturmodifikation entsprechen dürften. Diese Modifikation ist für den Fall 75% *AgJ*, 25% *AgBr* durch Schmelzen und rasches Abkühlen bei gewöhnlicher Temperatur metastabil erhalten worden. Beim Liegen wandelt sich aber der Kristall derart um, dass ein Mischkristall vom Zinkblendetypus abgespalten wird, wobei ein immer *AgJ*-ärmerer Kristall zurückbleibt.

Beim Tempern der Schmelzen, enthaltend 10 bis 20% *AgBr* bei 150°, entsteht zunächst ein homogener Kristall vom *NaCl*-Typus. Dieser Kristall liess sich aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil erhalten, sondern spaltete ebenfalls ein Zinkblendegitter ab, während ein *AgJ*-ärmerer Mischkristall vom *NaCl*-Typus zurückblieb. Die Menge der Zinkblendemodifikation hängt lediglich von der Dauer der Ab-

kühlung ab. Bei ganz langsamem Abkühlen sollte ein homogener Mischkristall vom Zinkblendetypus von derselben Zusammensetzung wie der ursprünglichen vom *NaCl*-Typus resultieren. Die Umwandlung erfolgt demnach in Intervallen, und es lassen sich hier ähnliche Überlegungen anstellen wie für die Kristallisationsintervalle der Schmelzen, zu welchem Ergebnis auch K. Mönkemeyer durch thermische Analyse gekommen ist.

In Fig. 8 ist zur Veranschaulichung des Vorangehenden eine Skizze nach K. Mönkemeyer aufgezeichnet.

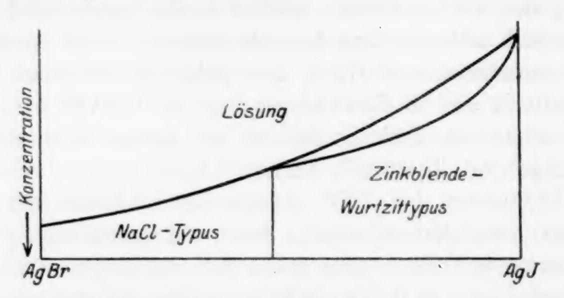


Fig. 7. Mischkristallbildung von *AgBr* und *AgJ* durch Fällung.

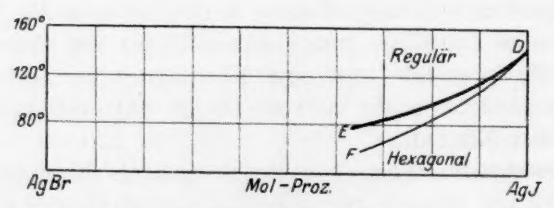


Fig. 8. Umwandlungstemperaturen der Mischkristalle von *AgBr* und *AgJ*.

Wie man durch Betrachtung der Gitterkonstanten der durch Fällung dargestellten Mischungen vermuten konnte, liegt der Fall hier ähnlich wie bei den getemperten Schmelzen. Beim Auskristallisieren einer übersättigten Lösung wird unter der Voraussetzung, dass die Ordnungsgeschwindigkeiten bei der Kristallbildung keine Rolle spielen[1], stets die Verbindung mit der geringsten Löslichkeit zuerst auskristallisieren. Wo mehrere Verbindungen gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind, die fähig sind, Mischkristalle zu bilden, wird stets ein Mischkristall von einer ganz bestimmten Zusammensetzung die geringste Löslichkeit haben und demnach zuerst auskristallisieren. Bei einer

[1]) Wieweit diese Voraussetzung zutrifft, sei offen gelassen.

Fällungsreaktion, wo Niederschläge entstehen, die fähig sind, Mischkristalle zu bilden, liegt der Fall ähnlich, nur wird hier plötzlich eine stark übersättigte Lösung erzeugt, und es fällt demnach sofort ein Mischkristall aus, dessen Zusammensetzung im allgemeinen nicht die gleiche ist wie die des gesamten Niederschlages. Inzwischen ist aber die Löslichkeitsgrenze auch für den Rest des Niederschlages rapid überschritten worden, weshalb der Gesamtniederschlag inhomogen wird.

So liegt der Fall bei der Ausfällung einer $AgJ—AgBr$-Mischung. Bei bromidreichen Lösungen ist die Zusammensetzung des gesamten Niederschlages einheitlich, während bei jodidreichen Lösungen zuerst eine AgJ-reichere Kristallart ausfällt und der Niederschlag deshalb inhomogen wird, wie in Fig. 7 graphisch dargestellt ist.

Bei diesem System kommt noch hinzu, dass die zuerst ausfallenden Mischkristalle im Zinkblendetypus, die bromidreicheren im $NaCl$-Typus kristallisieren.

Mischkristalle von AgJ und $AgCl$. Nach H. G. Grimm[1]) sind Chloride und Jodide gleicher Kationen nur begrenzt mischbar. Diese Tatsache hat seinen Grund in dem grossen Unterschied im Radius der Cl- und J-Ionen.

Die thermische Analyse dieses Systems von K. Mönkemeyer zeigte in Übereinstimmung hiermit, dass AgJ nur 13% $AgCl$ aufzunehmen vermag, $AgCl$ eine noch viel kleinere Menge AgJ. Der Umwandlungspunkt der Mischkristalle wird mit steigendem Silberchloridzusatz erniedrigt.

Eine Pulveraufnahme eines durch Schmelzen und Abschrecken dargestellten Mischkristalls mit 15 Molprozent $AgCl$ zeigte ein homogenes Gitter vom Zinkblendetypus mit einer Gitterkonstante, $a_0 = 6{\cdot}444 \cdot 10^{-8}$ cm, also um $0{\cdot}047 \cdot 10^{-8}$ cm kleiner als die des reinen AgJ (Tabelle 13).

Die Kristallstruktur der kubischen Modifikation vom Thalliumjodür. Während $TlCl$ und $TlBr$ nur in einer Modifikation bekannt sind, kommt das TlJ in zwei enantiotrope Modifikationen vor.

Unterhalb etwa 170° bis 180° ist eine gelbe Kristallart beständig, die wahrscheinlich rhombisch ist. Oberhalb dieser Temperatur besteht eine rote, einfach brechende Kristallart. Die Umwandlung der gelben Modifikation in die rote erfolgt viel leichter als der umgekehrte Vorgang. In der Nähe des Umwandlungspunkts besitzt die gelbe Modifi-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 75 (1922); Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 410.

Tabelle 8. Mischkristalle von *AgJ* und *AgBr*. Homogene Mischungen vom Natriumchloridtypus.

Indizes			Gefällt, bei 110° 16 Stunden getrocknet				Geschmolzen		Geschmolz., rasch gekühlt	
	AgBr		75% *AgBr*, 25% *AgJ*		50% *AgBr*, 50% *AgJ*		50% *AgBr*, 50% *AgJ*		25% *AgBr*, 75% *AgJ*	
	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
β 200	13·97		13·68		13·43		13·76			
200	15·55	1796	15·27	1734	15·07	1693	15·22	1723	14·72	1618
β 220	19·96		19·45		19·30		19·57		19·05	
220	22·20	1785	21·91	1741	21·66	1703	21·75	1717	21·17	1630
β 222	24·64		24·28		23·97					
222	27·65	1795	27·20	1741	26·90	1706	27·08	1727	26·24	1619
β 400	28·85		28·45						27·43	
400	32·36	1791	31·89	1744	31·49	1706	31·72	1727	30·75 (400, β 420)	(1637)
β 420	32·78		32·12							
β 422	36·17		35·53							
420	36·70	1786	36·23	1746	35·68	1701	36·01	1728	34·82	1630
422	40·95	1789	40·33	1746	39·78	1706	40·07	1727	38·80	1628
β 442, β 600	45·61		44·66							
440	49·18	1789	48·36	1744	47·56	1702			46·32	1632
442, 600	53·38	1789	52·35	1741	51·50	1704	51·91	1721	50·00	1633
620	57·71	1787	56·55	1741	55·60	1702			53·98	1634
	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·01788$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·01743$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·017033$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·01725$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·01631$	
	$a_0 = 5·755$ A		$a_0 = 5·82_9$ A		$a_0 = 5·89_6$ Å		$a_0 = 5·85_9$ Å		$a_0 = 6·02_6$ Å	

Tabelle 9[1]. Mischkristalle von AgJ und $AgBr$. Gefällt, bei 110° 16 Stunden getrocknet.

A. AgJ-reiche Mischkristalle vom Wurtzit- und Zinkblendetypus.

Indizes		75% AgJ, 25% $AgBr$		80% AgJ, 20% $AgBr$		85% AgJ, 15% $AgBr$		90% AgJ, 10% $AgBr$		95% AgJ, 5% $AgBr$	
hexagonal	kubisch	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot 10^{-5}$
	β 111			10·55		10·68		10·79		10·65	
$10\bar{1}0$								11·39		11·25	
0002	111	11·97	1435	11·89	1415	12·00	1440	12·07	1457	11·86	1406
$10\bar{1}1$											
$10\bar{1}2$		15·85		15·85							
β $11\bar{2}0$	β 220	17·67		17·78		17·77		17·91		17·67	
$11\bar{2}0$	220	19·73*	1423	19·81	1435	19·75	1427	19·80	1434	19·72	1420
β $11\bar{2}2$	β 311	20·97		20·85		20·90		21·00		20·76	
$11\bar{2}2$	311	23·37	1432	23·25	1427	23·27	1418	23·33	1426	23·20	1411
$20\bar{2}2$				25·16							
	400	28·50	1424								
	β 331			28·13*				28·30*			
	331	31·55*		31·45*	1433	31·51*	(1437)	31·35*	1425	31·25*	1417
β $12\bar{3}\bar{3}$	β 422	31·88*		31·64*		31·72*		31·68*			
$12\bar{3}\bar{3}$	422	36·01*		35·81*	1428	35·72*	1421	35·69*	1418	35·65*	1408
0006, $30\bar{3}2$		37·16						36·85		36·10	
	333, 511	38·55	1437	38·27	1426	38·30	1422	38·25	1419	38·06	1407
	440	42·58	1432			42·38	1420	42·33	1419	42·16	1408
	531	45·15	1434	45·01	1423	45·00	1429	44·68	1413	44·68	1413
	620	49·50	1446								
		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01431$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01425$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01424$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01421$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01409$	
		$a_0 = 6{\cdot}43_8$ Å		$a_0 = 6{\cdot}44_6$ Å		$a_0 = 6{\cdot}44_8$ Å		$a_0 = 6{\cdot}45_5$ Å		$a_0 = 6{\cdot}48_3$ Å	

[1] Die mit einem Stern bezeichneten Reflektionswinkel koinzidieren mit Winkeln der „Natriumchlorid“struktur. (B. Tabelle 10.)

Tabelle 10[1]. Mischkristalle von AgJ und $AgBr$. Gefällt, bei 110° 16 Stunden getrocknet.
B. $AgBr$-reiche Mischkristalle vom Natriumchloridtypus.

Indizes	75% AgJ, 25% $AgBr$		80% AgJ, 20% $AgBr$		85% AgJ, 15% $AgBr$		90% AgJ, 10% $AgBr$		95% AgJ, 5% $AgBr$	
	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
β 200	13·63		13·52		13·65				13·30	
200	15·21	1723	15·10	1697	15·17	1706	15·02	1680	15·01	1675
β 220	19·73*									
220	21·78	1722	21·69	1709	21·67	1703	21·59	1692	21·44	1671
β 222			24·12		23·96				23·20	
311	25·77	1718								
222	27·00	1718	26·94	1712	26·82	1697	26·82	1697	26·62	1673
β 400			28·13*				28·30*		27·67	
400	31·55*	1712	31·45*	1701	31·51*	1705	31·35*	1692	31·25*	1683
β 420	31·88*		31·64*		31·72*		31·68*			
420	36·01*	1729	35·81*	1714	35·72*	1706	35·69*	1702	35·65*	1690
422	40·09	1728	39·82	1709	39·70	1700	39·56	1691	39·38	1677
440	47·93	1720	47·54	(1699)						
442, 600	51·79	1715			50·51	1700	51·40	1696		
620	55·82	(1711)			55·62	1702	55·48	1697		
	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·017205$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·01703$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·017015$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·01694$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0·01675$	
	$a_0 = 5·86_7$ Å		$a_0 = 5·88_3$ Å		$a_0 = 5·89_9$ Å		$a_0 = 5·91_2$ Å		$a_0 = 5·94_6$ Å	

[1]) Die mit einem Stern bezeichneten Linien koinzidieren mit denen der „Zinkblende"struktur. (A. Tabelle 9.)

Tabelle 11 [1]). Mischkristalle von *AgJ* und *AgBr*.

A. *AgJ*-reiche Mischkristalle vom Wurtzit- und Zinkblendetypus.

Indizes		Geschmolzen, rasch gekühlt		Geschmolzen, 3 Monate bei 18°		Geschmolzen, 50 Stunden bei 150°		Geschmolzen, 150 Stunden bei 150°			
		80% *AgJ*, 20% *AgBr*		75% *AgJ*, 25% *AgBr*		80% *AgJ*, 20% *AgBr*		85% *AgJ*, 15% *AgBr*		90% *AgJ*, 10% *AgBr*	
hexagonal	kubisch	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
$10\bar{1}0$						11·19					
0002	111			11·93	1425	12·04	1448	12·12	1460	12·04	1448
$10\bar{1}1$						12·58					
$10\bar{1}2$				16·05				16·20			
$\beta\,11\bar{2}0$	β 220			17·80		17·93		17·88		17·80	
$11\bar{2}0$	220	20·00	1464	19·80	1435	19·96	1455	19·74	1424	19·92	1450
$\beta\,11\bar{2}2$	β 311					21·15				21·12	
$11\bar{2}2$	311	23·60*	1456	23·44	(1439)	23·57	1452	23·28	1423	23·60	1456
	331			31·40*		31·59*	1444	30·33*		31·67	1451
$\beta\,12\bar{3}3$	β 422										
$12\bar{3}3$	422					35·76*	(1423)	35·50	1406	36·13	1450
	333 } 511 }					38·82	1455	38·25*	1415	38·75	1450
	440									43·00	1454
	531					45·51	1451	44·70	1414	45·46	1452
		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01460$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}0143$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}014527$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01415$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01452$	
		$[a_0 = \mathbf{6{\cdot}37}$ A]		$[a_0 = \mathbf{6{\cdot}43}$ Å]		$a_0 = \mathbf{6{\cdot}45_8}$ A		$a_0 = \mathbf{6{\cdot}46_8}$ A		$a_0 = \mathbf{6{\cdot}46_0}$ Å	

[1]) Die mit einem Stern bezeichneten Reflektionswinkel koinzidieren mit Winkeln der „Natriumchlorid“struktur. (B. Tabelle 12.)

Tabelle 12[1]. Mischkristalle von AgJ und $AgBr$.
B. $AgBr$-reiche Mischkristalle vom Natriumchloridtypus.

Indizes	Geschmolzen, rasch gekühlt		Geschmolzen, 3 Monate bei 18°		Geschmolzen, 50 Stunden bei 150°		Geschmolzen, 150 Stunden bei 150°	
	80% AgJ, 20% $AgBr$		75% AgJ, 25% $AgBr$		80% AgJ, 20% $AgBr$		85% AgJ, 15% $AgBr$	
	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
β 200	13·43		12·95					
200	15·02	1677	15·02	1677	15·22	1723	14·80	1635
β 220	19·20		19·35					
220	21·49	1676	21·51	1678	21·74	1715	21·02	1609
β 222	23·60*							
311							25·01	1625
222	26·68	1681	26·66	1678	26·94	1711	26·00	1603
β 400								
400	31·26	1675	31·40*		31·59*	1715	30·33*	1594
β 420								
420	35·37	1675	35·45	1683	35·76*	1708	34·40	1596
422	39·29	1671	39·39	1678	39·82	1709	38·25*	1599
442 } 600 }					51·55	1704	49·58	1611
620							53·13	1600
	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01675$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01679_5$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}017087$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01605$	
	$a_0 = \mathbf{5{\cdot}94_6}$ Å		$a_0 = \mathbf{5{\cdot}93_8}$ Å		$a_0 = \mathbf{5{\cdot}88_7}$ Å		$a_0 = \mathbf{6{\cdot}07_1}$ Å	

[1]) Die mit einem Stern bezeichneten Winkel koinzidieren mit Winkeln der „Zinkblende"struktur. (A. Tabelle 11.)

Tabelle 13. Mischkristalle von AgJ und $AgBr$, AgJ und $AgCl$. Aus dem Schmelzfluss.
(Verhältnis der Komponenten in Gewichtsprozenten.)

Tabelle 13. Mischkristalle von AgJ und $AgBr$, AgJ und $AgCl$. Aus dem Schmelzfluss. (Verhältnis der Komponenten in Gewichtsprozenten.)

Indizes		AgJ		90% AgJ, 10% $AgBr$		95% AgJ, 5% $AgBr$ (Fe-Strahlung)		85 Molprozent AgJ 15 Molprozent $AgCl$	
hexagonal	kubisch	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
	β 111			10·79					
$10\bar{1}0$		11·13		11·34					
0002	111	11·88	1413	11·97	1434	14·97	2224	11·87	1407
$10\bar{1}1$		14·08							
$10\bar{1}2$				16·20					
β $11\bar{2}0$	β 220	17·64		17·82					
$11\bar{2}0$	220	19·56	1401	19·78	1434	25·03	2236	19·77	1429
β $11\bar{2}2$	β 311	20·86						20·83	
$10\bar{1}3$		21·06		21·54					
$11\bar{2}2$	311	23·15	1405	23·38	1432			23·35	1428
	222							24·46	1428
	400	28·17	1394						
	331	31·06	1401	31·52	1439	40·70	2239		
	420								
$12\bar{3}3$	422	35·46	1399	35·94	1435	47·15	2235		
0006 } $30\bar{3}2$ }		36·32							
	333 } 511 }	38·00	1404	38·49	1434	51·08	2243		
	β 531	39·78							
	440	41·92	1395	42·65	1437	57·70	2232	42·68	1437
	531	44·56	1407	45·09	1433			44·96	1428
	620	48·72	1411						
	533	51·15	1411						
	444	54·80	1412						
	711	57·8	1400						
		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}014035$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}014348$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}022361$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}01428$	
		$a_0 = 6{\cdot}491$ Å		$a_0 = 6{\cdot}42_4$ Å		$a_0 = 6{\cdot}46_7$ Å		$a_0 = 6{\cdot}44_4$ Å	

kation ein grösseres spezifisches Volumen als die rote. K. Mönkemeyer (loc. cit.) hat gezeigt, dass die rote Modifikation auch durch hohen Druck erhalten wird. Es gelang ihm auch, die rote Modifikation längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stabil zu erhalten.

Um von der kubischen Modifikation ein Pulverdiagramm zu erhalten, wurde das gefällte, gelbe *TlJ* in einer besonders dünnwandigen Glaskapillare eingeschmolzen; durch vorsichtiges Erhitzen wurde das Kristallpulver in die rote Modifikation übergeführt und rasch wieder auf gewöhnliche Temperatur gebracht. In dieser Weise eingeschlossen, sind die Kristalle gegen mechanische Einwirkungen geschützt, und bei vorsichtiger Handhabung der Kapillare gelingt es, die rote Kristallart längere Zeit beständig zu erhalten.

Die Kapillare wurde nun in der üblichen Weise in die Debye-Kamera befestigt, und man konnte sich nach der Aufnahme davon überzeugen, dass ausschliesslich die rote Modifikation vorhanden war.

Tabelle 14. Thalliumjodür. Intensitäten der Reflektionslinien für den Cäsiumchloridtypus: $Tl^{\cdot}$ [0 0 0], J' [$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$].

Indizes	Intensität		Indizes	Intensität	
	beob.	$\frac{(A^2+B^2)\cdot s}{\Sigma h^2}$		beob.	$\frac{(A^2+B^2)\cdot s}{\Sigma h^2}$
100	—	0·5	222	1	1
110	10	10	320	—	0·2
111	—	0·2	321	8	6
200	3	3	400	1 ÷	0·7
210	—	0·4	322, 410	—	0·2
211	8	7			
220	4	3	330, 411	6	4
300	—	<0·1			
310	6	4	331	—	0·1
311	—	0·2	420	3	2
			421	—	0·2
			332	3	2

Tabelle 17 enthält die Ausmessung und Berechnung des Films. Es treten sämtliche vom Cäsiumchloridtypus geforderten Reflexionslinien auf. Die beobachteten Intensitäten (Tabelle 14) stehen mit den für diesen Strukturtyp berechneten in bestem Einklang. Die Kantenlänge des Elementarwürfels wurde ermittelt zu $a_0 = 4{\cdot}176 \cdot 10^{-8}$ cm (Tabelle 15).

Die Dichte aus dieser Zahl berechnet ergibt sich zu $D = 7{\cdot}45$.

Für das rhombische *TlJ* ist die Dichte zu $D = 7{\cdot}097$ angegeben (Twitchell). Das höhere spezifische Gewicht der kubischen Kristallart vom *TlJ* steht mit dem Befund Mönkemeyers im Einklang, dass sie bei hohem Druck entsteht.

Es kristallisieren demnach *TlCl*, *TlBr* und *TlJ* in der kubischen Modifikation alle im Cäsiumchloridtypus.

Wie S. 305 gezeigt wurde, sind die Differenzen der Ionenabstände entsprechend der stärkeren Feldwirkung des Thalloions kleiner als die der Alkalihalogenide.

Mischkristalle von *TlBr* und *TlJ*. Röntgenographische Untersuchungen von *TlBr*[1]) haben ergeben, dass es im Cäsiumchloridtypus kristallisiert mit einer Gitterkonstante $a_0 = 3{\cdot}968 \cdot 10^{-8}$ cm. Eine Präzisionsaufnahme mit *NaCl* als Vergleichssubstanz ist deshalb für eine besonders genaue Ermittlung der Gitterkonstante weniger geeignet, weil die Gitterkonstante von *TlBr* fast genau gleich der von *NaCl* durch $\sqrt{2}$ ist. Tatsächlich konnten die Interferenzlinien in einer Aufnahme der beiden Substanzen im Gemisch unter Anwendung einer Kamera mit einem Durchmesser von 58 mm nicht getrennt werden.

Nach K. Mönkemeyer (loc. cit.) bildet dieses Stoffpaar eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Es zeigt dieses System eine grosse Ähnlichkeit mit dem eben besprochenen *AgJ—AgBr*, nur lassen sich infolge der Trägheit des Umwandlungsvorgangs die Umwandlungstemperaturen der Mischungen der kubischen in die rhombische Modifikation nicht feststellen. Die Trägheit der Umwandlung ermöglicht aber die Aufnahme der bei gewöhnlicher Temperatur metastabilen kubischen Modifikation. Die Umwandlung der kubischen in die rhombische Kristallart erfolgt bei den Mischungen noch schwieriger als beim reinen *TlJ* und erfordert keine besondere Vorsichtsmassnahmen.

Es wurden durch gemeinsame Fällung einer $^1/_{10}$ norm. Lösung von *KBr* und *KJ* mit $TlCO_3$-Lösung in der Kälte Niederschläge dargestellt, enthaltend 25, 50 und 75 Gewichtsprozent *TlJ*. Die Fällungen waren nach dem Trocknen im Exsikkator durchweg gelb, wurden aber beim Verreiben rot, genau wie reines *TlJ*. Die rote Farbe ging aber nicht wie beim reinen *TlJ* wieder zurück. Wie aus den Tabellen 15 und 16 hervorgeht, bestand die Fällung (enthaltend 25% *TlJ*) ausschliesslich aus einem homogenen Mischkristall im Cäsiumchloridtypus, dessen Gitterkonstante entsprechend dem *TlJ*-Gehalt grösser war, als die des *TlBr*. (Es traten jedenfalls keine Interferenzlinien auf, die nicht durch diese Annahme restlos erklärt werden konnten.) In der Fällung (enthaltend 50% *TlJ*) überwiegt ein Mischkristall vom Cäsiumchloridtypus mit einer noch etwas grösseren Gitterkonstante. Es treten aber jetzt deutlich noch weitere Interferenzlinien auf, die der rhombischen Modi-

[1]) G. Lunde, Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 51 (1925).

fikation angehören (Tabelle 18). Im Niederschlag mit 75% *TlJ* überwiegt dagegen die rhombische Modifikation. Die Anwesenheit eines Mischkristalls vom Cäsiumchloridtypus ist fraglich, denn die stärksten von dieser Kristallart zu erwartenden Interferenzlinien koinzidieren mit denen des rhombischen Gitters. In Tabelle 18 sind die durch ein kubisches Gitter nicht erklärbaren Linien der Mischungen zusammengestellt. Ob die bei den Mischungen erhaltenen Reflexionswinkel von einer Beimengung des reinen *TlJ* stammen, oder aber ob *TlBr* im Gitter des rhombischen *TlJ* hereingeht, lässt sich aus den gefundenen Zahlen schwer mit Sicherheit entscheiden. Beim Tempern dieser Niederschläge, 16 Stunden bei 110°, war bei der Mischung mit 50% *TlJ* jede Spur der rhombischen Interferenzlinien verschwunden, während die Gitterkonstante sich um 0·012 Å erhöht hatte. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die Reflexionslinien der rhombischen Modifikation im bei 20° getrockneten Präparat vom reinen *TlJ* und nicht von einem *TlBr* enthaltenden rhombischen Mischkristall stammten. Beim Schmelzen und Abkühlen eines Mischkristalls derselben Zusammensetzung trat Spannungsdoppelbrechung auf. Eine Umwandlung in die rhombische Modifikation wurde aber nicht beobachtet.

Der Niederschlag mit 75% *TlJ* bestand nach dem Tempern bei 110° hauptsächlich aus einem homogenen, kubischen Mischkristall. Beim Schmelzen und Abschrecken dieser Mischung wurde ebenfalls eine kubische, homogene Kristallart mit einer etwas grösseren Gitterkonstante erhalten, was darauf hindeutet, dass im bei 110° getemperten Präparat noch Spuren von reinem *TlJ* vorhanden waren. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten wurde ein homogener, kubischer Mischkristall mit 90% *TlJ* dargestellt, mit einer Gitterkonstante von ungefähr derselben Grösse wie für reines *TlJ* gefunden.

Tabelle 15. Mischkristalle von *TlBr* und *TlJ*.

Gewichtsprozent		Gitterkonstante in Ångström-Einheiten					
		gefällt und bei 20° getrocknet		gefällt und 16 Stunden bei 110° getrocknet		geschmolzen und abgeschreckt	
TlBr	*TlJ*	körperzentr. kubisch	rhombisch	körperzentr. kubisch	rhombisch	körperzentr. kubisch	rhombisch
100	—	3·968		3·968			
75	25	4·042	÷	4·042	÷		
50	50	4·079	+	4·091	÷		
25	75	?	+	4·139	?	4·146	÷
10	90					4·181	
—	100	÷	+			4·176	÷

Tabelle 16[1]). Mischkristalle von *TlBr* und *TlJ*, gefällt (Verhältnis der Komponenten in Gew.-Proz.).

Indizes	*TlBr*		Bei 20° im Exsikkator getrocknet				16 Stunden bei 110° erhitzt			
			75% *TlBr*, 25% *TlJ*		50% *TlBr*, 50% *TlJ*		50% *TlBr*, 50% *TlJ*		25% *TlBr*, 75% *TlJ*	
	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
100	11·13	3726	11·00	3641						
β 110	14·22		13·79				13·83		13·68	
110	15·92	3762	15·62	3626	15·48	3560	15·41	3532	15·22	3445
β 111	17·62						17·32			
111	19·66	3773	19·30	3640			18·97	3520		
β 200	20·41						19·87		19·60	
200	22·83	3763	22·33	3609	22·20 *	3572	22·09	3535	21·84	3462
β 211	25·15		24·98						24·27	
210	25·65	3748					24·61			
211	28·40	3770	27·73	3613	27·46	3565	27·45	3540	27·11	3460
β 220	29·64						28·70		28·15	
β 221, β 300	31·79									
220	33·29	3766	32·61	3629	32·34	3579	32·14	3537	31·68	3448
221, 300	35·63	3771	34·90				34·39	3544		
310	57·88	3770	37·08	3628	36·66 *	3564	36·53	3543	35·96	3448
311	39·93	3745								
β 321	40·87		40·08				39·48		38·80	
222	42·17	3756	41·15	3608	40·79 *	3557	40·73	3548	40·14	3465
320	44·32	3755					42·67	3534	42·08	3155
321	46·56	3766	45·51	3635	44·90	3560	44·77	3543	44·07	3456
β 330, β 411	47·96						46·02			
400	50·71	3744					48·76	3534	47·90	3441
322, 410	53·05	3757					50·66	3518		
330, 411	55·35	3760	54·01	3636	53·13	3556	52·90	3534	52·08	3457
331	57·59	3751								
β 422	58·94									
420	60·09	3757	58·24	3615			57·20	3533	56·30	3460
	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}037612$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}03624$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}03559$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}03537$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}03456$	
	$a_0 = 3{\cdot}96_8$ Å		$a_0 = 4{\cdot}04_2$ Å		$a_0 = 4{\cdot}07_9$ Å		$a_0 = 4{\cdot}09_1$ Å		$a_0 = 4{\cdot}13_9$ Å	

[1]) Die mit einem Stern bezeichneten Linien koinzidieren mit Linien des rhombischen *TlJ*-Gitters (vgl. Tabelle 18).

Die Darstellung von Mischkristallen dieses Systems durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten ist deshalb sehr schwer durchführbar, weil das reine *TlJ* bereits bei seinem Schmelzpunkt sublimiert. Das Zusammenschmelzen im geschlossenen Glasrohr bot auch keine Vorteile.

Tabelle 17.

Mischkristalle von *TlBr—TlJ* und *TlCl—TlJ*, aus dem Schmelzfluss (Verhältnis der Komponenten in Gewichtsprozent).

Indizes	*TlJ* (20 Molprozent *TlCl*)		25% *TlBr*, 75% *TlJ*		10% *TlBr*, 90% *TlJ*		*TlJ* (kubisch)	
	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$	φ in Grad	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}\cdot 10^{-5}$
100								
β 110	13·57		13·64		13·52		13·65	2780
110	15·02	3358	15·23	3450	15·07	3380	15·12	3402
β 111								
111								
β 200							19·30	2735
200	21·45	3358			21·60	3388	21·63	3400
β 211					24·05		24·03	2767
210								
211	26·62	3364	27·04	3445	26·77	3381	26·88	3408
β 220							27·86	2728
β 221 } β 300 }								
220	31·21	3356	31·63	3438	31·36	3385	31·39	3389
221 } 300 }					34·16			
310	35·46	3366	35·92	3442	35·64	3395	35·64	3395
311								
β 321			38·74		38·50		38·50	2707
222	39·45	3362	40·04	3449	39·65	3393	39·67	3398
320								
321	43·26	3355	44·01	3448	43·56	3391	43·62	3401
β 330 } β 411 }							44·90	2767
400			47·88	3439			47·52	3395
322 } 410 }			49·83					
330 } 411 }			52·00	3450	51·27	3381	51·36	3389
331							55·52	3399
β 431 } β 510 }							58·00	2771
420							59·74	3391
	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}03358$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}03445$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}03388$		$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}03394$	
	$a_0 = 4{\cdot}19_9$ Å		$a_0 = 4{\cdot}146$ Å		$a_0 = 4{\cdot}181$ Å		$a_0 = 4{\cdot}176$ Å	
							$\frac{\sin^2\varphi_\beta}{\Sigma h^2} = 0{\cdot}02765$	
							$a_0 = 4{\cdot}18$ Å	

Tabelle 18[1]). Mischkristalle von TlJ und $TlBr$.
Reflektionslinien der rhombischen Modifikation (Cu-Strahlung).
Verhältnis der Komponenten in Gewichtsprozent.

Nr.	Intensität beob.	TlJ φ in Grad	75% TlJ, 25% $TlBr$ getrocknet bei 20° φ in Grad	50% TlJ, 50% $TlBr$ getrocknet bei 20° φ in Grad	90% TlJ, 10% $TlBr$ aus dem Schmelzfluss φ in Grad
1	4	13·27	13·28		
2	2	14·16	13·88		
3	5	16·47	16·52	16·41	16·67
4	1	16·93	16·91		17·12 (?)
5	3	19·51	19·45		
6	2	19·91	19·85		
7	4	21·79	21·74		21·60*
8	5	22·08	22·04	22·20*	
9	3	24·27	24·13		
10	5	26·65	26·61	26·62	26·77*
11	1	27·14			
12	8	28·33	28·20	28·02	29·37 (?)
13	10	30·31	30·24	30·30	30·37
14	5	31·79	31·93		
15	1	32·58			
16	4	33·67	33·72	33·67	
17	1	34·07			
18	4	35·85	35·71		
19	4	36·65	36·91	36·66*	
20	5	39·22	39·19		
21	4	40·80	40·79	40·79*	
22	6	42·19	42·38		
23	4	43·77	43·77		
24	6	45·66	45·66		
25	6	46·95			
26	3	49·13			
27	5	50·61			

Mischkristalle von $TlCl$ und TlJ. $TlCl$ kristallisiert nach Davey und Wick[2]) und nach G. Lunde (loc. cit.) im Cäsiumchloridtypus. Die gefundenen Gitterkonstanten waren $a_0 = 3{\cdot}85$ Å bzw. $a_0 = 3{\cdot}837$ Å. Dieses System ist dem AgJ—$AgCl$-System an die Seite zu stellen, nur vermag nach K. Mönkemeyer das TlJ bis zu 18 Molprozent $TlCl$ in fester Lösung aufzunehmen, also etwas mehr als für den Fall $AgCl$—AgJ, während das $TlCl$ nur eine äusserst geringe Menge TlJ auflöst. Der grosse Unterschied der Gitterdimensionen zwischen Chlorid und Jodid liess ja auch keine beträchtliche Mischbarkeit erwarten. Ein Mischkristall, enthaltend 20 Molprozent $TlCl$, wurde geschmolzen und abgeschreckt. Die abgekühlte Schmelze war

[1]) Die mit einem Stern bezeichneten Linien koinzidieren mit Linien des kubischen Gitters (vgl. Tabelle 16 und 17).

[2]) Phys. Rev. **17**, 403 (1921).

tief rot, gepulvert etwas heller. Die Röntgenaufnahme zeigte, dass ein homogener Mischkristall vom Cäsiumchloridtypus vorlag, mit einer Gitterkonstante 4·199 Å, also grösser als die für das reine *TlJ* gefundene (Tabelle 17). Es wurde ebenfalls *TlCl* und *TlJ* im Gewichtsverhältnis 1 : 1 zusammengeschmolzen. Wie zu erwarten, erhält man hier ein Gemisch zweier Kristallarten vom Cäsiumchloridtypus.

Mischkristalle von *AgCl* und *TlCl*. Der grosse Unterschied der Ionengrössen von $Ag^{\cdot}$ und $Tl^{\cdot}$ sowohl als der Unterschied des Gittertyps liess eine auch nur geringe Mischbarkeit kaum erwarten.

In Übereinstimmung hiermit fanden C. Sandonnini und P. C. Aureggi[1]), dass keine Mischbarkeit vorlag, während ein Doppelsalz der Zusammensetzung 2 *AgCl*, 3 *TlCl* gebildet wird.

Es wurde durch gleichzeitige Fällung in der Kälte Niederschläge von *AgCl*—*TlCl*-Mischungen dargestellt. Nach 16-stündigem Trocknen bei 110° wurden Pulveraufnahmen von Mischungen mit 75, 50 und 25 Gewichtsprozent *AgCl* gemacht. Es zeigte sich, dass in allen Fällen ein Silberchloridgitter vorlag mit einer Gitterkonstante, die innerhalb der Fehlergrenze der Messungen gleich der des reinen *AgCl* war. Daneben traten aber auch Interferenzlinien des Doppelsalzes auf. Dass diese Linien tatsächlich von einem Doppelsalz der Zusammensetzung 2 *AgCl*, 3 *TlCl* herrührten, wurde dadurch bewiesen, dass eine Röntgenaufnahme einer Schmelze eben dieser Zusammensetzung nur die erwähnten Linien aufwies und keine Spur weder von *AgCl*-Linien noch von *TlCl*-Linien. Es ist von Interesse zu bemerken, dass das Doppelsalz auch durch Fällung gebildet wird.

Mischkristalle von *AgBr* und *TlBr*. Dieses System ist thermisch nicht untersucht worden. Wir fanden, dass eine rasch gekühlte Schmelze von *AgBr* und *TlBr* im gleichen Verhältnis aus Kristallen vom *NaCl*-Typus besteht, deren Gitterkonstante $0{\cdot}09 \cdot 10^{-8}$ cm grösser ist, als die des reinen *AgBr*, und daneben noch eine Kristallart der Zusammensetzung 2 *AgBr*, 3 *TlBr*. Es vermag demnach *AgBr*, jedenfalls bei raschem Abkühlen der Schmelze, eine geringe Menge *TlBr* aufzulösen; dass das gleichzeitig auftretende Doppelsalz tatsächlich der Zusammensetzung 2 *AgBr*, 3 *TlBr* entspricht, geht daraus hervor, dass eine Schmelze dieser Zusammensetzung nur diese Reflexionslinien zeigte. Durch Vergleich der Filme der beiden Doppelsalze 2 *AgCl*, 3 *TlCl* und 2 *AgBr*, 3 *TlBr* sieht man sofort, dass sie dieselbe

[1]) Rendiconti R. accad. dei Lincei (5) **20**, 588 (1911).

Kristallstruktur besitzen; die Gitterdimensionen von $2\,AgBr, 3\,TlBr$ sind natürlich, entsprechend dem grösseren Radius des Bromions, grösser als für die Chlorverbindung.

Zusammenfassung.

1. Zwei Verbindungen können Mischkristalle bilden, wenn sie in gleichen oder ersetzbaren Kristallgittern kristallisieren können und ähnliche Gitterkonstanten aufweisen. Besitzen die Komponenten verschiedene Strukturen und sind trotzdem mischbar, so liegt Isodimorphie vor.

Die Differenzen der Gitterkonstanten können bei den Halogeniden der einwertigen Schwermetalle erheblich grösser sein, als bei den Alkalihalogeniden, und trotzdem kann eine lückenlose Mischungsreihe vorliegen, $CuJ-AgJ$, $AgBr-AgJ$, $TlBr-TlJ$.

2. Es wurden in keinem Fall Interferenzen gefunden, die von einer „normalen" Verteilung der Komponenten im Sinne Tammanns gefordert werden müssten.

3. Die Gitterkonstante r des kubischen Mischkristalls berechnet sich nach Grimm und Herzfeld aus den Komponenten a und b der allgemeinen Gleichung $r^{n-1} = a^{n-1}x + b^{n-1}(1-x)$.

Retgers hat $n - 1 = 3$ gesetzt, Vegard $n - 1 = 1$.

In vielen Fällen lassen sich die Gitterkonstanten aber nach keinem einfachen Gesetz berechnen, beispielsweise bei $\gamma Fe-C$, $KBr-KJ$, $RbCl-CsCl$, $TlCl-TlJ$, $TlBr-TlJ$ und mehreren anderen Paaren.

4. Durch Untersuchung der Mischkristalle von Verbindungen verschiedener Gittertypen kann man durch Extrapolation die Gitterkonstanten instabiler Typen berechnen.

5. Die Farben der Mischkristalle von $CuJ-AgJ$, $AgBr-AgJ$ und $TlBr-TlJ$ sind durchweg tiefer, als es die Farben der reinen Komponenten hätten erwarten lassen.

6. Durch Betrachtung der Farbeffekte in Mischkristallreihen kann man ein Bild über die gegenseitige Beeinflussung der Ionen bei der Mischkristallbildung gewinnen.

Die Ionenabstände der Cupro-, Silber- und Thallohalogenide wurden aus den neuen Messungen berechnet und verglichen, die Gitterkonstante des AgJ im $NaCl$-Typus zu $a = 6{\cdot}10$ Å interpoliert.

7. AgJ, auch natürliche Kristalle, zeigen bei der Röntgenaufnahme sowohl die Linien des Wurtzit- als auch die des Zinkblendetyps.

CuJ—AgJ bilden eine lückenlose Mischkristallreihe im Zinkblendetypus. Die Mischkristalle bilden sich bei Fällung; die Gitterkonstanten berechnen sich am besten aus der allgemeinen Gleichung, wenn der Exponent $n - 1 = 1$ gesetzt wird.

CuBr—AgBr und *CuCl—AgCl* zeigen nur eine äusserst geringe Mischbarkeit.

AgBr—AgJ bilden Mischkristalle durch Fällung, die, von 0 bis 50 Gewichtsprozent *AgJ* enthaltend, im *NaCl*-Typus des *AgBr* kristallisieren. Von 75 bis 90% *AgJ* entsteht durch Fällung ein Gemisch von *AgBr*-reichen Kristallen im *NaCl*-Typus und *AgJ*-reichen im Zinkblende- und Wurtzittypus. Es liegt demnach hier Isotrimorphie vor.

Verschiedene Versuche wurden durch Tempern ausgeführt und die Bildung von Umwandlungserscheinungen der Mischkristalle erklärt. Sie bilden eine lückenlose Mischkristallreihe.

AgCl vermag bis zu 13% in das *ZnS*-Gitter des *AgJ* einzugehen.

Die Kristallstruktur der kubischen Modifikation des *TlJ* wurde bestimmt. Es kristallisiert im *CsCl*-Typus mit den Positionen:

$Tl^{\cdot}$ (000), J' ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) und einer Kantenlänge des Elementarwürfels $a_0 = 4{\cdot}176$ Å, Dichte $D = 7{\cdot}45$.

TlBr—TlJ bilden eine lückenlose Mischkristallreihe im *CsCl*-Typus. Die Gitterkonstanten der Mischkristalle mit wenig *TlBr* sind grösser als die des *TlJ*. Die Mischkristalle lassen sich durch Fällung und Tempern darstellen.

TlCl erhöht ebenfalls die Gitterkonstante des reinen *TlJ*.

AgBr vermag eine geringe Menge *TlBr* aufzunehmen.

Es wurden Doppelsalze gefunden von den Zusammensetzungen 2*AgBr*, 3*TlBr* und 2*AgCl*, 3*TlCl*.

Dem Direktor des Mineralogischen Instituts der Universität Oslo, Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, möchten wir für sein grosses Interesse, das zur Förderung der vorliegenden Arbeit wesentlich beigetragen hat, unseren besten Dank aussprechen.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Mai 1926.

Bücherschau.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Achte Auflage. System Nr. 1: Edelgase. 32 + 251 Seiten. Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1926. Subskriptionspreis geh. 29,50 M.

Den vor einiger Zeit hier (**117**, 335) angezeigten beiden Heften 32 und 33 (Zink, Cadmium) folgt nunmehr das erste Heft des ganzen grossen Werkes. Es enthält ausser dem gesamten die Edelgase betreffenden Material die einleitenden Bemerkungen über die Anlage des Ganzen und die Stoffbehandlung, deren ausführliche Begründung zeigt, wie sorgfältig und umsichtig der Redactor Prof. Meyer seine Aufgabe durchdacht hat. Bezüglich der Abgrenzung gegenüber grösseren Handbuchdarstellungen physikalisch-chemischen Charakters, die naturgemäss wohl besonders gründlich hat überlegt werden müssen, wird hervorgehoben, dass auf ausführliche Diskussion physikochemischer Fragen verzichtet, wohl aber das tatsächliche Material mitgeteilt werden soll. Dieser Standpunkt scheint dem Berichterstatter der richtige zu sein, und gerade das vorliegende Heft eignet sich wegen der chemischen Trägheit der Edelgase gut zu seiner Prüfung. Diese fällt dahin aus, dass die fast rein experimentelle Mitteilung, der theoretische Beziehungen nur so weit unbedingt notwendig beigefügt werden, sich in der Tat sehr gut hat durchführen lassen. Man findet wohl das gesamte Material in sehr zweckmässiger, leicht übersichtlicher Anordnung, und die theoretischen Zusammenhänge und Formeln sind überall eingearbeitet, ohne dass sie ihrerseits ausdrücklich begründet werden, was ja eben physikochemischen Büchern vorbehalten werden soll.

Dieses Verlassen der alten Anordnung: Erst theoretische Einleitung und dann Materialsammlung, bietet den Vorteil, dass das Buch nicht nur zum Nachschlagen dient, sondern auch für den Spezialisten vorgearbeitetes Material liefert. Den daraus zu ziehenden Nutzen werden die Fachleute, zu denen bei diesem Hefte auch die Physiker zu rechnen sind, bald erkennen.

Die Ausstattung ist, wie in den ersten Heften, vorzüglich, der Satz mit den verschiedenen Typen für Text, Zahlen und Zitate klar und trotz seiner Kleinheit sehr gut lesbar. *C. D.*

Grundzüge der Kolloidphysik vom Standpunkte des Gleichgewichts. Von Dr. Andreas Gyemant. 93 Seiten mit 9 Abbildungen. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1925.

Dem Verfasser erscheint als die Grundfrage einer Kolloidphysik die Frage nach der Existenzmöglichkeit kolloider Verteilungen, also die Frage nach der Stabilität. Zur Lösung dieses Problems werden als synthetisches Element (gemeint ist kondensierendes Element) die van der Waalsschen Kräfte und als zerteilendes Element die elektrische Doppelschicht und die Mizellenhydratation behandelt. Für die van der Waalsschen Kräfte wird eine einfache elektrische Theorie entwickelt. Eine elektrische Theorie für den Unterschied zwischen hydrophoben und hydrophilen Solen verantwortlich zu machen (S. 27), erscheint im Hinblick auf die nichtwässerigen Systeme, die hier unerwähnt bleiben, nicht ohne Bedenken. Die Behandlung des Stabilitätsproblems vom Standpunkt des Gleichgewichts dürfte überhaupt Zweifel erregen. Für die hydrophoben Sole deswegen,

weil ihre freiwilligen Änderungen irreversibel sind. Weiterhin muss man bedenken, dass diese Systeme deutlich polydispers, also die Teilchen unter sich nicht im Gleichgewicht sind. Andererseits erleiden auch die hydrophilen Sole unter dem Einfluss fast aller Faktoren leicht Änderungen, die kaum als reversibel betrachtet werden können, wenn es sich hierbei auch um feinere Effekte handelt. Man denke an die Variabilität der inneren Reibung.

An das Kapitel über das kolloide Gleichgewicht schliessen sich Kapitel über die Schwankungen im Gleichgewicht, über das Gleichgewicht der Ionen und über die stationären Bewegungszustände an. Bei dem kleinen Umfang des Werkes mussten viele Fragen der Kolloidphysik (z. B. optische) unbehandelt bleiben. Die mathematische Behandlung der Fragen der Gelphysik z. B. würde ein grosses Bedürfnis erfüllen.

Der Versuch, unter Einführung gewisser Annahmen zu einer theoretischen Behandlung der kolloiden Systeme zu kommen, ist jedenfalls sehr interessant, wenn auch die jetzigen Ergebnisse nur in seltenen (bereits bekannten) Fällen eine Auswertung gestatten. *A. Kuhn.*

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Physikalische Methoden, Teil 2, Heft 3, Lieferung 197 (Urban & Schwarzenberg). M. 10.80.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IX, Methoden zur Erforschung der Leistungen des tierischen Organismus, Teil 4, Heft 2, Lieferung 199 (Urban & Schwarzenberg). M. 7.50.

Alexander, Colloid Chemistry (The Chemical Catalog Company, New York).

Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XI (Julius Springer, Berlin). Brosch. M. 34.50, geb. 37.20.

Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. 22 (Julius Springer, Berlin). Brosch. M. 42.—, geb. M. 44.70.

Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XXIII (Julius Springer, Berlin). Brosch. M. 57.—, geb. M. 59.70.

Kaiser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente (Julius Springer, Berlin). M. 24.—.

Safety in Mines Research Board Paper No. 22 „A Method for the determination of the velocity of detonation over short lengths of explosive“ (London 1926).



Absorptionsspektrum des Jodwasserstoffs

bei einem Druck von ca. 2 mm *Hg*. Die bereits vor λ 2400 Å einsetzende Abnahme der Intensität des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums wird durch die Absorption der Quarzglaszelle verursacht. Um auch in dem Gebiet starker Absorption noch durchgelassenes Licht auf der Platte zu sehen, wurde die Belichtungszeit sehr lange gewählt.

